BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

ANNÉE 1931

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XLIX

1re partie.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	$>$ $<$
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cm^3.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D^{20}_{4} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc
Eau de cristallisation	2 Aq.
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n^{18}_{D}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100^{mm}	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]^{18}_{D} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	Transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

Séance du vendredi 28 novembre 1930.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté :

Sont nommés membres titulaires :

MM. Matsusuke Kobayaski, Toru Nagasawa, Tariho Yasunaka, Félix Verdet, Dr Paul J. Culhane.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Marcel Loir, ingénieur-chimiste, licencié ès-sciences, chimiste à la Parfumerie Houbigant, 1, rue Charcot, à Neuilly-s.-Seine, présenté par MM. Sabetay et J. Bléger.

M. René Jacquemain, ingénieur-chimiste, assistant à la Faculté des Sciences de Besançon, présenté par MM. Tourneux et Freundler.

Mlle M. Pilaud, préparateur au P. C. N., présentée par MM. Mauguin et Freundler.

Par suite d'une omission à la composition, (*Bull.* t. **47**, p. **669**) il n'a pas été signalé que le magnifique ouvrage : *I soffioni e i lagoni della Toscana e la industria Boracifera*, est de M. le Prof. Raffaelo NASINI et qu'il avait été offert au nom de l'auteur et du Prince Ginori CONTI, en hommage à la Société chimique.

Un pli cacheté n° 543 a été déposé par M. CAMPARDOU à la date du 17 novembre 1930.

Mlle MONTAGNE au nom de M. MAVRODIN expose ce qui suit :

Le diéthylcyanacétate d'éthyle mis en présence du bromure de phénylmagnésium ne réagit pas par sa fonction éther-sel; le groupe nitrile est arraché et se fixe sur le radical phényle pour donner du benzonitrile; le reste de la molécule forme un complexe bromomagnésien $MgBr-C(C^2H^5)^2CO^2C^2H^5$ qui se condense sur lui-même en perdant $MgBrOC^2H^5$ pour former $MgBr.C(C^2H^5)^2-CO-C(C^2H^5)^2-CO^2C^2H^5$ dont l'hydrolyse donne finalement l'éther $\alpha.\alpha$-diéthyl-$\gamma\gamma$-diéthylacétylacétique. Le benzonitrile formé ci-dessus réagit sur C^6H^5MgBr pour donner finalement de la benzophénone.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur quelques dérivés azotés de l'alcool phénylethylique primaire ;

par **Sébastien SABETAY, Jean BLÉGER et Mme Y. de LESTRANGE.**

(6.3.1930.)

Bien que la para-nitration de l'alcool β-phényléthylique ait fait l'objet d'une étude de E. Ferber (1), on ne trouve dans la littérature aucune indication relative à l'ortho-nitré du β-phényléthanol. Or celui-ci se forme régulièrement quel que soit le procédé de nitration employé. Nous l'avons obtenu en suivant les indications de Ferber (nitration par NO^3H, $d = 1,49$ de l'acétate de l'alcool phényléthylique), ou mieux encore en opérant en milieu d'anhydride acétique dont on connaît l'influence sur l'orientation en ortho (2). L'emploi de ce dernier solvant présente également l'avantage qu'on puisse partir directement de l'alcool sans isoler l'acétate. Si dans une solution de phényl-éthanol dans l'anhydride acétique on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 concentré, un échauffement notable a lieu et on obtient, comme on le savait déjà, l'acétate avec un rendement quantitatif. Or il n'est pas nécessaire de l'isoler car on peut continuer la nitration dans le même milieu. Il est probable que cette méthode s'applique également à la nitration d'autres alcools alipbatiques-aromatiques.

L'alcool ortho-nitrophényléthylique est une huile jaunâtre distillable dans le vide. Sa constitution a été établie par oxydation permanganique. On obtient du premier coup l'acide ortho-nitrobenzoïque, caractérisé par l'épreuve du mélange. Par réduction au moyen du zinc en poudre et de $CaCl^2$ (3) on obtient avec un rendement dépassant 80 0/0 l'alcool ortho-amino-phényléthylique, huile épaisse, incolore, distillant dans le vide et donnant un chlorhydrate et un dérivé monoacétylé cristallisés. Déshydraté par le procédé à la potasse de S. Sabetay (4) il se déshydrate facilement en donnant l'ortho-amino-styrolène dont la constitution a été cette fois-ci démontrée avec certitude.

Ni l'alcool ortho-nitré, ni l'ortho-aminé ne possèdent une odeur

(1) E. Ferber, *D. ch. G.*, 1929, t. 62, p. 189.

(2) Nous ne pouvons que nous ranger à l'avis de F. Reverdin (*Helv. Ch. Acta*, 1929, t. 12, p. 1053). « Chaque procédé de nitration mériterait d'être étudié pour lui-même; en effet, en partant de la même substance on obtient souvent des résultats différents quant à la position des groupes nitro qui sont introduits dans la molécule suivant le procédé de nitration employé. »

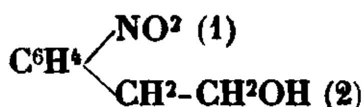
(3) D. R. P., 83.544, Kaller et Cie.

(4) S. Sabetay, *Bull.* [4], 1929, t. 45, p. 69.

prononcée. L'ortho-aminé, spécialement régénéré de son chlorhydrate et purifié par distillation dans le vide, possède une odeur très faible avec un relent anilino-indolique. L'ortho-aminostyrolène possède par contre une forte odeur anilino-naphtalénique. Si on envisage que l'alcool ortho-aminobenzylique (5) possède également une faible odeur anilinique, on peut conclure que par orthoamination des alcools aliphatiques-aromatiques employés en parfumerie on obtient un affaiblissement de l'odeur.

Partie expérimentale.

Nitration de l'alcool phényléthylique primaire.
o-Nitro-β-phényléthanol.



La méthode indiquée par Ferber conduisant presque uniquement au dérivé para-nitré, nous avons recouru à la nitration en présence d'anhydride acétique dont le pouvoir orientant en ortho a déjà été fréquemment signalé. L'emploi d'anhydride acétique présente d'ailleurs d'autres avantages. En premier lieu, il permet d'opérer à une température plus élevée et en présence d'un moins grand excès d'acide nitrique; de plus, et ceci est plus intéressant, il évite d'isoler l'acétate de phényléthyle. Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés aux conditions suivantes qui nous ont paru les plus favorables à l'obtention du dérivé ortho-nitré :

250 cc. d'alcool phényléthylique sont dissous dans 340 gr. d'anhydride acétique ; le mélange est additionné de 1 cc. d'acide sulfurique à 66° Bé. Dès que la réaction se déclanche avec un notable dégagement de chaleur, on plonge le ballon dans le mélange réfrigérant. Après quelque temps de contact on verse goutte à goutte la solution d'acétate ainsi obtenue dans un mélange de 625 cc. d'acide nitrique ($d = 1,49$) et 315 cc. d'anhydride acétique, en maintenant la température entre 35-40°. On abandonne ensuite une heure et on verse dans la glace. Le mélange des nitro-acétates est dilué avec de l'éther, neutralisé par le bicarbonate et séché. Après avoir chassé l'éther, on saponifie par 3 h. d'ébullition avec 500 cc. d'alcool méthylique à 2 0/0 d'HCl, et on distille le solvant. Le produit de 4 opérations identiques est versé dans l'eau. Après une nuit de contact le produit nitré se prend en masse. On essore et on recueille 421 gr. d'alcool *p*-nitré solide. La masse liquide est distillée dans le vide pour séparer les dérivés polynitrés restés en solution. On recueille 657 gr. qui passent, sous $1^{mm},5$, entre 155 et 183° (6). On redistille attentivement à plusieurs reprises en élimi-

(5) Friedlander et Henriques, *D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 2105.

(6) Si on surchauffe vers la fin de la distillation et surtout si on laisse entrer l'air avant que la masse soit refroidie, on remarque un foisonnement violent, accompagné d'un dégagement de vapeurs rutilantes (provoqué probablement par décomposition des polynitrés) et qui peut évoluer d'une façon dangereuse, surtout quand on opère avec de grandes quantités.

nant chaque fois une portion importante de queues qui se solidifient après quelque temps (dérivé *p*-nitré). On obtient finalement 206 gr. en produit pur d'un liquide jaune clair, presque inodore, de saveur amère et dont les constantes sont :

$$Eb_{1,3} = 144\text{-}147^\circ \qquad n_D^{22} = 1,5620 \qquad d^{22} = 1,253$$

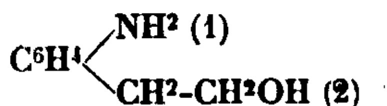
RM trouvé, 43,25 ; calculé, 43,26.

C'est un liquide épais, non entraînable à la vapeur, assez soluble dans l'eau chaude.

Oxydation permanganique. — Pour montrer qu'il s'agit bien d'un dérivé ortho-nitré nous avons oxydé par le permanganate en milieu faiblement alcalin et obtenu après filtration, concentration dans le vide et neutralisation, un corps pur d'emblée, de saveur sucrée, fondant à 145°,5 (bloc Maquenne). Mélangé à de l'acide o-nitrobenzoïque on n'observe pas de dépression du point de fusion : le corps obtenu est donc bien l'alcool ortho-nitrophényléthylique :

Benzoate. — Se prépare en traitant l'alcool ortho-nitré par le chlorure de benzoyle, en milieu pyridino-chloroformique. On obtient un produit qu'on fait cristalliser dans le méthanol aqueux ou dans l'éther + ligroïne, ou mieux encore dans l'éther de pétrole. Lamelles brillantes, fondant à 55° (bloc Maquenne), solubles dans l'acétone, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'acétate d'éthyle, les alcools méthylique et éthylique à froid, peu solubles dans le méthanol aqueux ainsi que dans la ligroïne.

Alcool ortho-amino-β-phényléthylique



La réduction de l'alcool ortho-nitrophényléthylique a été réalisée à l'aide de la poudre de zinc en présence de $CaCl^2$, méthode décrite dans le brevet allemand n° 83.544, et employée avec succès par Ferber pour la réduction de l'isomère *p*-nitré.

Dans un litre d'eau bouillante contenant 20 gr. de $CaCl^2$ dissous et 200 gr. de poudre de zinc en suspension, on verse par petites portions en agitant 50 gr. d'alcool o-nitrophényléthylique et on laisse ensuite bouillir 1/2 h. Filtrer le zinc, bien laver, précipiter dans le filtrat les sels de calcium par 20 gr. de carbonate de sodium, filtrer de nouveau, laver et chasser l'eau dans le vide. Ensuite, sans se préoccuper de la présence de ClNa distiller sous pression réduite. Rendement 83 0/0. Le produit redistillé possède les constantes suivantes :

$$Eb_{3,5} = 147\text{-}148^\circ \qquad n_D^{19} = 1,5849$$

C'est un liquide visqueux, incolore, à odeur faible, de saveur amère, anilinique. Exposé à l'air il prend une teinte jaune. Il est entièrement soluble dans l'eau à froid. L'*o*-aminophényléthanol donne les réactions des anilines : une coloration brun foncé avec le bichromate + acide sulfurique, la réaction des carbylamines, etc.

Sa solution acétique étendue de H^2O laisse des traînées jaunes sur du papier de journal. Son diazoïque, préparé de la façon habituelle, copule avec le β-naphtol en donnant un précipité rouge, avec le tétralol-2, un précipité brun-orange, etc. On observe de même des colorations ou des précipités avec d'autres phénols ou diphénols.

Chlorhydrate. — En faisant passer un courant de HCl sec dans la solution alcoolique de l'amino-alcool et en précipitant par l'éther sec, on obtient un précipité qu'on fait cristalliser dans l'alcool + éther anhydre. F. 126°,5 (tube capillaire). Soluble dans l'eau, insoluble dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le benzène, l'éther de pétrole.

Analyse : 0gr,2314 de subst. corresp. à 13,13 cc. NO^3Ag 1/10 (au lieu de 13,33 cc.) calc. pour $C^8H^{11}ON$, HCl : Cl 0/0, 21 ; trouvé : 21,35.

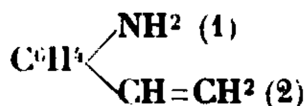
Abandonné à l'air, le chlorhydrate fixe l'humidité atmosphérique et forme un hydrate fondant vers 80° et dont la formule semble correspondre à $C^8H^{11}ON$, HCl, H^2O.

Dérivé N-monoacétylé. — En mélangeant l'amino-alcool avec l'anhydride acétique on observe un échauffement notable. En alcalinisant fortement à froid par la lessive de soude, on obtient un précipité qu'on fait cristalliser dans le benzène ou dans le chloroforme + éther de pétrole. Cristaux de saveur amère, fondant à 103-103°,5 (bloc Maquenne) ; solubles dans l'eau et dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'acétate d'éthyle et dans le benzène à chaud ; insolubles dans l'éther.

Analyse : 0gr,2055 subst. donnent 0gr,5007 CO^2 et 0gr,1354 H^2O ; trouvé : C 0/0, 66,46 ; H 0/0, 7,36 ; calc. pour $C^{10}H^{13}O^2N$: C 0/0, 67 ; H 0/0, 7.31.

Par chauffage avec la potasse alcoolique N/2 dans les conditions habituelles, on obtient une saponification partielle du groupement acétylé. La saponification est complète si on l'opère avec de la potasse benzylique N/2. Celle-ci, qui a déjà été préconisée pour le dosage des halogènes (7), trouve aussi dans le cas des dérivés N-acétylés un excellent emploi. Nous avons établi sur ce fait, avec M. Joseph Sivadjian, une méthode de dosage des groupements N-acétylés (acétyl-amino-styrolène, acétyl-amino-phényléthanol, phényl-éthyl-acétamide, etc.) dont nous donnerons sous peu la description détaillée.

o-*Aminostyrolène*.



L'ortho-aminostyrolène a déjà été étudié dans un mémoire antérieur (1). L'alcool o-nitrophényléthylique employé dans cette étude comme matière première n'étant pas complètement exempt d'isomères, nous avons refait la déshydratation de l'*o*-aminophényléthanol par la potasse, étant cette fois-ci en possession d'une matière première dont la constitution ortho a été rigoureusement établie.

On déshydrate l'o-aminophényléthanol par la potasse anhydre en

(7) S. Sabetay et J. Bléger, *Bull.* [4], t. 47, p. 114 ; 1930.

chauffant dans un vide partiel et on rectifie le distillat dans le vide en ayant soin d'ajouter un peu d'hydroquinone (8). Le produit pur passe sous 15 mm. à 104-105° et possède les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,6101 \qquad d_{20}^{20} = 1,019 \qquad \text{RM tr., } 40,51$$

$$\text{Calc. pour } C^8H^9N \overline{|4} = 39,38, \quad \text{par conséquent, } E\Sigma_D = 1,13$$

Ces constantes sont légèrement plus basses que celles qui sont indiquées dans le mémoire cité. (n_D^{21}=1,6130 D_4^{21}=1,015 $E\Sigma_D$=1,24).

L'ortho-aminostyrolène est un corps stable, ne se polymérisant pas spontanément, contrairement à ce qu'indique G. Komppa (9). Il possède une odeur anilino-naphtalénique et jaunit à l'air. Il donne la réaction des carbylamines. Son diazoïque préparé de la façon ordinaire copule avec le β-naphtol avec formation d'un précipité rouge carmin. Avec la résorcine, l'ortho-crésol et le tétralol-2, on obtient des précipités respectivement brunâtre, brun-clair et acajou.

Dérivé mono-acétylé (acétamino-2-styrolène). — En mélangeant l'ortho-aminostyrolène avec l'anhydride acétique, on observe un échauffement. Après refroidissement on ajoute de la soude N/1. Il se forme des gouttelettes qui ne tardent pas à se prendre en masse. On essore et on lave bien. Après quelques cristallisations dans l'eau le point de fusion se fixe à 94°,5 (bloc Maquenne). Une nouvelle cristallisation dans le chloroforme + éther de pétrole ne modifie pas cette valeur. G. Komppa décrit le même acétate comme fondant à 129°. Nous doutons fort que cet auteur ait eu entre les mains l'*o*-aminostyrolène. Ce qu'il décrivait comme tel, était probablement un produit en voie de polymérisation. Ceci démontre une fois de plus que les milieux acides sont défavorables à la préparation des styrolènes et l'intérêt qu'il y a à travailler en milieu alcalin.

Analyse : 0gr,1458 subst. donnent 0gr,4000 CO^2 et 0gr,0894 H^2O; trouvé : C 0/0, 74,82; H 0/0 6,86; calc. C 0/0, 74,49; H 0/0, 6,88.

N° 2. — Bromure de para-méthoxy-benzylmagnésium; par Henry GILMAN et E. A. ZOELLNER.

(13.6.1930.)

INTRODUCTION.

Les halogénures de *para*-méthoxy-benzyle, *p*-$CH^3OC^6H^4CH^2X$ ont un halogène d'une réactivité extraordinaire, ce qui tend à rendre ces composés relativement peu stables (1). Des auteurs ont signalé

(8) Cette opération, effectuée avec des aminophényléthanols insuffisamment purifiés conduit souvent à des résines ambrées, claires, solubles dans les acides et constituées probablement par des polymères.

(9) *Beilstein*, t. 12, 4e édition, p. 1187.

(1) (*a*) ANGELI et POGGI, *Atti accad. Lincei* (6), 1928, t. 7, p. 966; *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 46, p. 246; *C. A.*, 1929, t. 23, p. 823; SPATH, *Monats.*, 1913, t. 34, p. 1965. SHOESMITH, *J. Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 2698.

récemment (1) (*a*) que le chlorure de *p*-méthoxy-benzyle ne réagissait pas avec le magnésium pour donner un réactif de Grignard, et que cela pouvait être dû à la présence d'une liaison oxonium interne. Ordinairement la difficulté la plus sérieuse rencontrée dans la préparation des composés RMgX se trouve dans le cas d'un composé RX ayant un atome d'halogène relativement inerte ou non réactif (2). Il y a, naturellement, des cas où l'on emploie des méthodes particulières pour la préparation des composés RMgX à partir de composés RX ayant un halogène d'une réactivité extraordinaire. La synthèse du bromure d'allylmagnésium CH^2=$CHCH^2MgBr$ est une de ces méthodes particulières. Il est maintenant possible de préparer ce réactif de Grignard indépendamment et avec des rendements excellents en suivant les directives données par Gilman et Mc Glumphy (3).

Ordinairement, quand le composé RX est très réactif, on a l'habitude de faire la réaction suivant le procédé original de Barbier : c'est-à-dire en ajoutant un mélange du composé RX et du corps qui doit réagir, au magnésium dans l'éther. Toutefois, cette méthode ne donne pas en général des résultats aussi satisfaisants que la méthode dans laquelle on part d'un réactif de Grignard préparé indépendamment (4).

Nous avons montré dans ce mémoire qu'il était possible de préparer le bromure de *p*-méthoxy-benzylmagnésium indépendamment et avec des rendements satisfaisants. Puisque les composés RCl donnent toujours en pratique des rendements plus élevés en réactifs de Grignard que les composés RBr correspondants, il est certain que le rendement en réactif de Grignard à partir du chlorure de *p*-méthoxybenzyle sera plus grand que celui que nous avons obtenu à partir du bromure de *p*-méthoxybenzyle plus actif.

Partie expérimentale.

Le procédé général qui a été employé est celui décrit antérieurement par Gilman, Zoellner et Dickey (5). Le bromure de *p*-méthoxybenzyle bout à 129° sous 12 mm. et a une densité de 1,41 à 20°.

11^{cc},5 d'éther ont d'abord été employés pour recouvrir 1^{gr},82 (0,075 atome) de magnésium tamisé à 30-80. Puis on a ajouté

(2) Voir Gilman et St-John, *Rec. Trav. Chim.*, 1930, t. 49, pour la préparation du chlorure de phénylmagnésium. Voir aussi Gilman et Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, pour la préparation du chlorure de phénylmagnésium en l'absence d'éther.

(3) Gilman et Mc Glumphy, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 1322.

(4) Une illustration d'une objection à ce procédé peut être trouvée dans l'action de quelques corps réagissants dans la réaction entre un composé RX et le magnésium. Voir Gilman et Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 1733, pour l'intervention de l'isocyanate de phényle (C^6H^5NCO) dans la réaction entre le chlorure de benzohydryle [$(C^6H^5)^2CHCl$] et le magnésium.

(5) Gilman, Zoellner et Dickey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 1576.

10 gouttes de bromure de *p*-méthoxy-benzyle fraîchement distillé, et ensuite 0gr,03, 0gr,05 d'iode. Après une ébullition de 10 minutes sans agitation, ce qui reste des 4gr,35 (0gr,0216 molécule) du bromure a été mélangé avec 23cc,5 d'éther et ajouté à une vitesse uniforme pendant une période de 30 minutes en agitant et en faisant bouillir à reflux (6). Quand l'addition du bromure dans l'éther est achevée, on continue l'agitation et l'ébullition à reflux pendant encore dix minutes.

Des parties aliquotes sont prélevées pour une analyse quantitative par la méthode de titrage de Gilman, Wilkinson, Fishel et Meyers (7). Le rendement déterminé de cette manière était de 54 0/0.

La solution donne la réaction colorée positive des composés organo-métalliques réactifs (8).

L'acide carboxylique correspondant (l'acide *p*-méthoxy-phénylacétique. *p*-$CH^3OC^6H^4CH^2CO^2H$) a été obtenu par carbonatation par le procédé habituel. Les plaques irisées ainsi obtenues fondent (9) à 84-85°. En même temps, on a obtenu un peu du R. R. ou composé de couplage di-*p*-méthoxy-dibenzyle *p*-$CH^3OC^6H^4CH^2CH^2C^6H^4OCH^3$-*p*).

Les quantités relatives des réactifs employés dans cette préparation sont 0gr,0216 molécule de bromure, 0gr,075 atome de magnésium et 0gr,35 molécule d'éther. Nous sommes tout à fait certains, par suite d'un travail fait postérieurement sur la préparation du chlorure de benzohydrylmagnésium, qu'il doit être possible de préparer le bromure de *p*-méthoxy-benzylmagnésium avec des rendements de 75 0/0 ou même supérieurs en employant une proportion beaucoup plus grande de magnésium (10 ou 20 atomes de magnésium pour 1 molécule de bromure) et environ 30 molécules d'éther par molécule de bromure.

Résumé.

On a trouvé qu'il était uon seulement possible de préparer le bromure de *p*-méthoxy-benzylmagnésium, mais aussi de l'obtenir indépendamment et avec des rendements satisfaisants. La grande réactivité de l'halogène avait été la cause de l'insuccès des chercheurs antérieurs lorsqu'ils se plaçaient dans les conditions habituelles.

(Ames, Iowa, U. S. A.).

(6) La vitesse d'agitation était telle que les particules de magnésium étaient bien distribuées dans l'éther. L'ébullition à reflux était faite au moyen d'un micro-brûleur sous une toile métallique de sorte que l'éther tombait du réfrigérant à la vitesse de 25 gouttes en 10 secondes.

(7) Gilman, Wilkinson, Fishel et Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 150. Voir Gilman, Zoellner et Dickey, *Ibid.*, 1929, t. 51, p. 1576, pour les dernières références et amélioration.

(8) Gilman et Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2002; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, t. 41, p. 1479. Gilman et Heck, *Rec. Trav. Chim.*, 1929, t. 48, p. 193; *D. Ch. G.*, 1929, t. 62, p. 1379. Gilman, Sweeney et Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 1604.

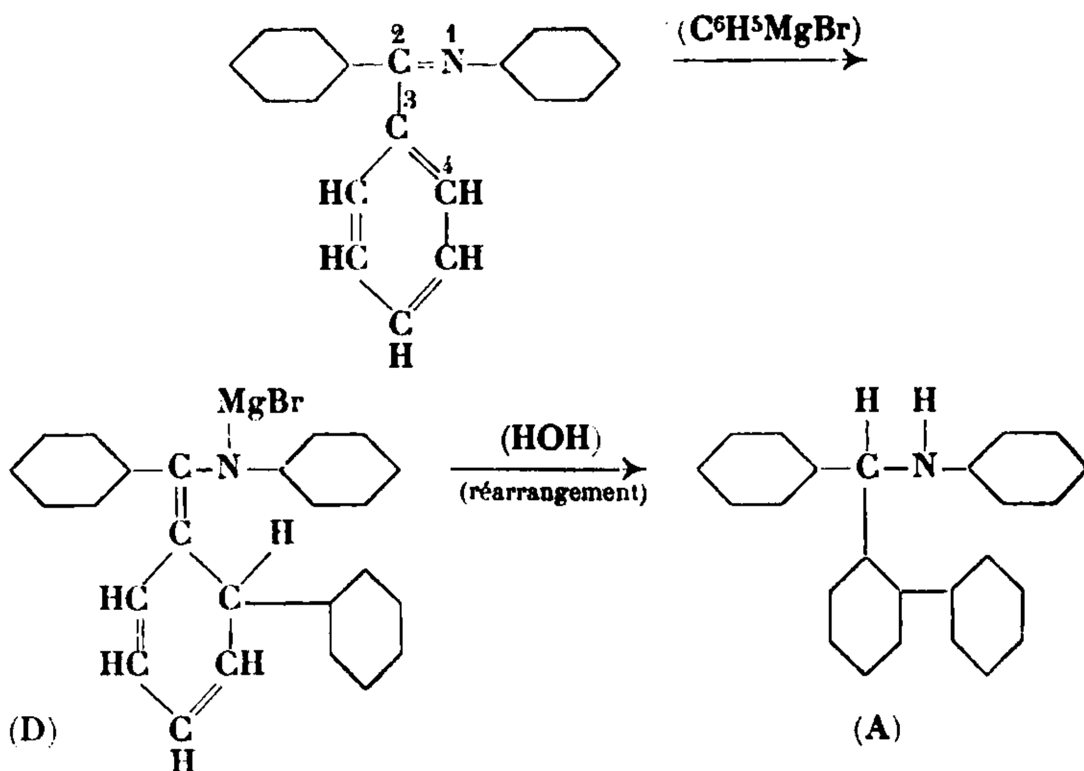
(9) Le point de fusion donné dans la littérature est 85°-86°; Cannizzaro, *Ann.*, 1861, t. 117, p. 243. Mauthner, *Ann.*, 1909, t. 370, p. 368.

N° 3. — La réaction forcée entre le tétraphényléthylène et quelques halogénures organo-magnésiens; par Henry GILMAN et Stanton A. HARRIS.

(13.6.1930.)

Introduction.

Récemment Gilman, Kirby et Kinney (1) ont montré que la réaction forcée entre l'isocyanate de phényle, l'isosulfocyanate de phényle et le benzophénone-anile avec le bromure de phénylmagnésium donnait l'*o*-phényi-benzohydrylaniline (Formule A). La formation de cette amine est unique dans le sens qu'elle a lieu indubitablement par suite d'une addition en 1.4 sur le groupement –C=N- dans la chaîne latérale et sur une des soi-disant liaisons éthyléniques dans le noyau benzénique. Les transformations suivantes indiquent la marche probable de la réaction à partir du benzophénone-anile.

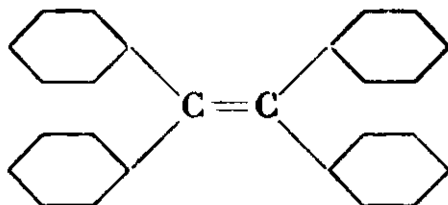


On admit à ce moment que cette réaction inhabituelle était en partie due à un empêchement stérique, malgré la faiblesse traditionnelle d'une telle explication pour les réactions de Grignard (2) et autres réactions. Quelle que soit l'interprétation correcte de cette réactions, les transformations comportent certainement l'*addition sur un noyau benzènique dans des composés renfermant un grand nombre de groupements phényle très rapprochés.* Ceci a suggéré l'idée de la possibilité d'effectuer une réaction correspondante

(1) Gilman, Kirby et Kinney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 2252.

(2) Le plus récent travail sur ce phénomène est celni de Gilman et Heck, *D. ch. G.*, 1929, t. 62, p. 1379.

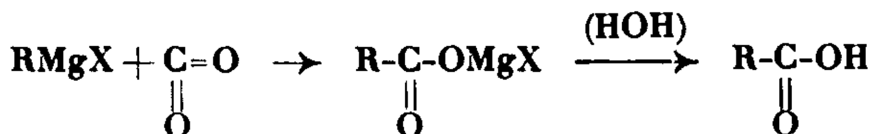
entre le tétraphényléthylène, et le bromure de phénylmagnésium (3).



Deux réactions ont été effectuées dans des conditions forcées respectivement avec un excès de bromure de phénylmagnésium et de chlorure de benzylmagnésium. La partie expérimentale montre qu'il n'y a aucune évidence de réaction entre ces deux réactifs de Grignard et le tétraphényléthylène.

Partie expérimentale.

Deux méthodes ont été employées pour déterminer si une addition avait eu lieu. Premièrement, le tétra-phényléthylène non altéré a été récupéré. Deuxièmement le mélange en réaction a été carbonaté après le chauffage prolongé et avant l'hydrolyse. Avec le second procédé, l'excès de réactif de Grignard peut être transformé en l'acide carboxylique correspondant, d'après la réaction suivante :



Si par exemple, il y a eu addition de bromure de phénylmagnésium, il se formera un composé intermédiaire qui aura un nouveau groupement -CMgX. Tous ces groupements sont transformés par carbonatation en les acides carboxyliques correspondants. Par conséquent, à la suite d'une telle addition, nous obtiendrions un mélange d'acide benzoïque avec un ou plusieurs acides carboxyliques de poids moléculaire plus élevé. La formation d'un tel mélange d'acides (obtenu directement par acidification) serait révélé par le point de fusion, l'indice de neutralisation ou par ces deux constantes. Dans l'expérience avec le bromure de phénylmagnésium, l'acide obtenu est de l'acide benzoïque comme le montre le point de fusion, le point de fusion d'un mélange avec un échantillon pur et l'indice de neutralisation. Dans l'expérience avec le chlorure de benzylmagnésium, les mêmes déterminations montrent que l'acide obtenu est l'acide phénylacétique.

Bromure de phénylmagnésium 15 gr. (0,045 mol.) de tétraphényléthylène dans 150 cc. de toluène ont été chauffés (4) avec 0,174 mol. de bromure de phénylmagnésium à 60° pendant 20 heures, puis à 90°-100° pendant 6 heures. Pendant le chauffage, le mélange a été

(3) Voir Gilman et Mc Glumphy, *Rec. Trav. Chim.*, 1928, t. 47, p. 418. Ce mémoire contient des références à des travaux antérieurs sur la non-addition de composés RMgX à quelques liaisons éthyléniques simples.

(4) Le mélange a été continuellement agité pendant l'ébullition à reflux.

protégé de l'atmosphère par le dispositif de Gilman et Hewlett (5). La quantité de tétraphényléthylène récupérée est de 12gr,9 ou 86 0/0. On obtient, en outre, une petite quantité de tri-phénylcarbinol (6).

Chlorure de benzylmagnésium 12gr,8 (0,0385 mol.) de tétraphényléthylène dans 100 cc. de toluène ont été chauffés à reflux avec 0,1559 mol. de chlorure de benzylmagnésium pendant 23 heures d'abord à 60°, puis à 110°. La quantité de tétraphényléthylène récupérée est de 10gr,6 ou 85,5 0/0.

Résumé.

Malgré des facteurs en apparence favorables (empêchement stérique et conditions forcées), il n'y a aucune évidence de réaction entre le tétraphényléthylène d'une part et le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium d'autre part. On pourrait espérer une réaction de ce type par suite de l'addition 1.4 extraordinaire, signalée antérieurement pour le benzophénone-anile.

(Ames, Iowa, U. S. A.).

N° 4. — Sur quelques alcools tertiaires α.α-dichlorés ou α.α-diéthoxylés, et les aldéhydes alcools qui en dérivent; par M. A. AVY.

(24.6.1930.)

Les aldéhydes alcools α, du type $R^2:C(OH).CHO$ sont des corps relativement rares. On peut penser les atteindre au moyen des alcools dihalogénés $R^2:C(OH).CHCl^2$ ou des acétals $R^2:C(OH).CH(OC^2H^5)^2$, obtenus par l'action d'un organomagnésien sur un éther dichloracétique ou diéthoxyacétique.

Tel a été le but de ce travail. Les résultats ont été assez irréguliers. Dans un petit nombre de cas, l'aldéhyde alcool a pu être isolé à l'état pur; dans beaucoup d'autres, on a dû se borner à le caractériser sous forme de composé solide, oxime ou semicarbazone.

A. *Préparation des alcools tertiaires dichlorés $R^2:C(OH).CHCl^2$.*

Ces alcools ont été obtenus, d'une façon générale, en faisant réagir des organomagnésiens sur le dichloracétate d'éthyle. Celui-ci a été préparé simplement en faisant bouillir pendant six heures l'acide dichloracétique (100 gr.) avec un grand excès d'alcool absolu (300 cc.), en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique (3 cc.). Le rendement est de 90 0/0. L'alcool tertaire $(CH^3)^2C(OH)CHCl^2$ a déjà été préparé par Iositch (1) avec un rendement

(5) GILMAN et HEWLETT, *Rec. Trav. Chim.*, 1929, t. 48, p. 1124.

(6) Ce composé doit sa formation à une réaction secondaire entre l'anhydride carbonique et le bromure de phénylmagnésium. Voir GILMAN et PARKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 2816.

(1) *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1906, t. 38, p. 1551.

de 63 0/0, en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le dichloracétate d'éthyle. Le rendement a pu être porté à 74 0/0 en remplaçant l'iodure de méthylmagnésium par du bromure et en opérant la copulation au sein d'un mélange réfrigérant. J'ai trouvé pour constantes : $Eb_5 = 38°$; $Eb_{10} = 52°$; Fus. 8° ; $d_4^0 = 1,2507$; $d_4^{19} = 1,2363$; $N_D^{19} = 1,4598$; R. M. 31,7 ; calc. pour $C^4H^6Cl^2O$: R. M. 31,9 (2).

L'alcool tertiaire $(C^2H^5)^2C(OH).CHCl^2$ a été obtenu en faisant réagir le bromure d'éthylmagnésium (3 mol.) sur le dichloracétate d'éthyle (1 mol.) On obtient cet alcool avec un rendement de 70 0/0, sous forme d'un liquide incolore qui brunit très rapidement. Il bout à 76° sous 14 mm. Une ébullition de deux heures avec un excès de soude alcoolique permet de doser exactement l'halogène.

Analyse. — Subst., 0gr,5136 ; $AgNO^3$ N/10 : 60 cc. 15 ; Cl 0/0, 41,58. — Calculé pour $C^6H^{12}OCl^2$: 41,53.

On a : $d_4^0 = 1,1999$; $d_4^{21} = 1,1750$; $n_D^{21} = 1,47102$; R. M. = 40,68. — Calculé pour $C^6H^{12}OCl^2$: 41,16.

Le produit secondaire principal de la réaction qui donne cet alcool tertiaire est la cétone $C^2H^5.CO.CHCl^2$, dans la proportion de 12 gr. environ pour 100 gr. d'alcool tertiaire. Elle a été caractérisée par son point d'ébullition 139° et le point de fusion de sa semicarbazone 142°, conforme à celui donné par M. Blaise (3).

Le dipropyldichlorométhylcarbinol $(C^3H^7)^2C(OH).CHCl^2$ et le dibutyldichlorométhylcarbinol $(C^4H^9)^2C(OH).CHCl^2$ peuvent être préparés par des réactions organomagnésiennes ; mais les produits obtenus ne sont pas absolument purs et le rendement est très faible (15 0/0 environ).

Dans la série aromatique, on peut préparer le diphényldichlorométhylcarbinol $(C^6H^5)^2C(OH).CHCl^2$ par l'action du bromure de phénylmagnésium sur le dichloracétate d'éthyle. La façon d'opérer est un peu modifiée : après avoir décanté la couche d'éther surmontant la solution aqueuse, on dissout la magnésie par l'acide acétique et on épuise à l'éther la solution obtenue. On chasse l'éther, puis on entraîne à la vapeur d'eau le diphényle qui s'est formé en quantité notable pendant la réaction. On distille, et il passe vers 200° sous 5 mm. un liquide jaune rougeâtre qui se prend assez rapidement en une masse cristalline. C'est l'alcool tertiaire. Après des cristallisations successives dans le mélange éther sulfurique-éther de pétrole et dans l'alcool, on obtient des cristaux incolores, assez gros, de point de fusion 95-96°.

Analyse. — Subst., 0gr,1328 ; ClAg, 0gr,1431 ; Cl 0/0, 26,65. — Calculé pour $C^{14}H^{12}OCl^2$: Cl 0/0, 26,58.

Un produit secondaire de la réaction mérite une mention particulière ; après décomposition par l'eau du produit de la réaction organomagnésienne, on constate la présence entre la couche d'eau et la couche d'éther d'une poudre très fine, blanc jaunâtre. Elle est

(2) Avec les constantes de Roth et Eisenlohr : C, 2.418; H, 1.100, Cl, 5.967; O (—) 1.525 ; O (=) 2.211.
(3) E. Blaise, *C. R. Ac. Sc.*, 1913, t. 156, p. 1549.

très légère, ne se laisse pas facilement mouiller par l'eau, est insoluble dans tous les solvants organiques usuels : éther, éther de pétrole, alcool, acétone, benzène ou les mélanges de ces divers solvants; elle paraît inattaquable par les acides minéraux, même forts. L'acide sulfurique concentré à froid donne avec elle une coloration rouge vif qui disparaît si on dilue. Si on chauffe la poudre avec de la soude alcoolique, la liqueur se colore peu à peu en jaune et dégage une odeur qui rappelle celle des éthers phénylacétiques. Elle brûle sans résidu et elle ne contient pas de chlore. Une analyse a donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1659; CO^2: 0gr,4887; C 0/0, 80,47: H^2O, 0gr,0771; H 0/0, 5,19.

Le corps est donc très riche en carbone. Il n'a pas été possible de déterminer sa constitution.

En faisant réagir le bromure de benzyl-magnésium sur le dichloracétate d'éthyle, on obtient du dibenzyle en abondance et des sous-produits assez légers. La masse résiduelle, visqueuse et rougeâtre est indistillable sous 2 mm. et se décompose vers 220°. Il a été impossible d'obtenir une cristallisation quelconque.

B. *Préparation des alcools tertiaires diéthoxylés* $R^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$.

Ces alcools ont été obtenus par l'action des organomagnésiens sur le diéthoxyacétate d'éthyle. Ce dernier corps a été préparé en employant une méthode indiquée par Wohl et Lange (4) qui consiste à préparer d'abord du diéthoxyacétate de sodium par action de l'éthylate de sodium sur l'acide dichloracétique; le diéthoxyacétate est ensuite éthérifié par l'alcool en présence d'acide chlorbydrique, à basse température. Le rendement est de 55 0/0 environ.

D'une façon générale, la préparation des alcools tertiaires diéthoxylés, à partir de cet éther diéthoxyacétique et d'un organomagnésien, est beaucoup plus facile et d'un rendement bien meilleur que celle des alcools dichlorés que l'on vient d'examiner.

Comme la réaction est très violente, on a intérêt à l'effectuer au sein d'un mélange réfrigérant pour les premiers termes et dans la glace pour les autres. Ces alcools tertiaires étant beaucoup plus sensibles à l'action des acides minéraux que les alcools dichlorés correspondants, on a toujours employé l'acide acétique pour dissoudre la magnésie.

On a ainsi obtenu :

Le *diméthyldiéthoxyméthylcarbinol*, $(CH^3)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$; $Eb._{19} = 75$; rendement 70 0/0; $d_4^0 = 0,9478$; $d_4^{14} = 0,9277$; $n_D^{21} = 1,41109$; R_M 43,38 (calculé pour $C^8H^{18}O^3$: 43,71).

Analyse — Subst., 0gr,1790; H^2O, 0gr,1746; H 0/0, 10,92; CO^2, 0gr,3861; C 0/0, 58,82. — Calculé pour $C^8H^{18}O^3$: H 0/0, 11,11; C 0/0, 59,25.

Le *diéthyldiéthoxyméthylcarbinol*, $(C^2H^5)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$; $Eb_{18} = 95°$; rendement 83 0/0; $d_4^0 = 0,9409$; $d_4^{21} = 0,9230$; $n_D^{21} = 1,42555$; R_M 52,69 (calculé pour $C^{10}H^{22}O^3$: 52,95).

(4) A. Wohl et M. Lange, *D. ch. G*, 1908, t. 41, p. 3620.

Analyse. — Subst., 0gr,2011; CO^2, 0gr,4617; C 0/0, 62,70: H^2O, 0gr,2072; H 0/0, 11,57. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^3$: C 0/0, 63,15; H 0/0, 11,58.

Le *dipropyldiéthoxyméthylcarbinol* $(C^3H^7)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$; $Eb_5 = 98°$; rendement 70 0/0; $d_4^0 = 0,9261$; $d_4^{22} = 0,9073$; $n_D^{22} = 1,4285$; R_M 61,87 (calculé pour $C^{12}H^{26}O^3$: 62,19).

Analyse. — Subst., 0gr,1822; CO^2, 0gr,4450; C 0/0, 66,56; H^2O, 0gr,1992; H 0/0, 12,23. — Calculé pour $C^{12}H^{26}O^3$: C 0/0 66,05; H 0/0, 11,92.

Le *di-n-butyldiéthoxyméthylcarbinol* $(C^4H^9)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$; $Eb_3 = 101°$; $Eb_7 = 122°$; rendement 70 0/0; $d_4^0 = 0,9167$; $d_4^{20} = 0,9001$; $n_D^{20} = 1,4315$; R_M 71,19 (calculé pour $C^{14}H^{30}O^3$: 71.42).

Analyse. — Subst., 0gr,2538; CO^2, 0gr,6336; C 0/0, 68,22; H^2O, 0gr,2732; H 0/0, 12,07. — Calculé pour $C^{14}H^{30}O^3$: C 0/0, 68,29; H 0/0, 12,20..

Le *diphényldiéthoxyméthylcarbinol* $(C^6H^5)^2C(OH)CH.(OC^2H^5)^2$; $Eb_4 = 170°$; F. 125°; rendement 55 0/0; très soluble dans l'alcool et l'éther, peu dans l'éther de pétrole.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1419; CO^2, 0gr,3905; C 0/0, 75,05; H^2O, 0gr,0993; H 0/0, 7,81. — II. Subst., 0gr,1846; CO^2, 0gr,5091; C 0/0, 75,23; H^2O, 0gr,1284; H 0/0, 7,77. — Calculé pour $C^{18}H^{22}O^3$: C 0/0, 75,52; H 0/0, 7,69.

Tous ces alcools, sauf le dernier, ont un aspect semblable; ce sont des liquides légèrement sirupeux, incolores et pratiquement inodores lorsqu'ils sont purs.

Essais de préparation des aldéhydes alcools $R^2 : C(OH).CHO$.

I. — *A partir des alcools tertiaires dichlorés.* — Les deux premiers alcools tertiaires de la série peuvent seuls être obtenus avec un rendement suffisant; les essais n'ont donc été appliqués qu'au diméthyldichlorométhylcarbinol et au diéthyldichlorométhylcarbinol.

Tous les essais mis en œuvre pour préparer l'aldéhyde alcool $(CH^3)^2C(OH).CHO$ à partir de l'alcool tertiaire $(CH^3)^2C(OH).CHCl^2$ se sont révélés infructueux. On a fait agir successivement le carbonate de calcium en suspension dans l'eau, le carbonate de sodium, l'oxyde de plomb, l'eau, en faisant varier la température et la durée du chauffage. On n'a jamais pu isoler l'aldéhyde. Ce corps est d'ailleurs connu depuis assez longtemps (5), Franke l'ayant obtenu par action de l'eau sur l'α-bromo-isobutyl-aldéhyde $(CH^3)^2CBr.CHO$. Avec l'alcool $(C^2H^5)^2COH.CHCl^2$, on a pu caractériser l'aldéhyde, bien qu'impur; pour cela, on a placé dans un ballon 72 gr. de diéthyldichlorométhylcarbinol, 300 cc. d'eau et 50 gr. de CO^3Ca; on a fait bouillir à reflux pendant trente six heures, on a épuisé à l'éther, séché la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre et distillé; on a ainsi obtenu après plusieurs rectifications 15 gr. d'un liquide jaune assez dense, d'odeur menthée, bouillant de 55° à 57° sous 15 mm. et contenant une très faible quantité de chlore; les portions suivantes étaient constituées par 25 gr. d'alcool tertiaire impur et quelques grammes d'un produit

(5) A. Franke, *Monats. für Chem.*, 1900, t. 21, p. 1122.

huileux à point d'ébullition très élevé. Si l'on essaye de chauffer pins longtemps, la proportion de ce dernier produit augmente au détriment des deux autres.

Le corps bouillant à 55-57° sous 15 mm. donne très facilement une semicarbazone, dont le point de fusion est 204-205°. C'est l'analyse de ce dernier produit qui a servi à caractériser l'aldéhyde. Un dosage d'azote par la méthode de Dumas a donné :

Analyse. — Subst., 0gr,1581; volume d'azote : 33cc,2; *p.*, 765 mm.; *t.*, 16°; N 0/0, 24,47; — Calculé pour $C^7H^{15}O^2N^3$: N 0/0, 24,22.

C'est donc bien la semicarbazone de l'aldéhyde alcool $(C^2H^5)^2C(OH).CHO$.

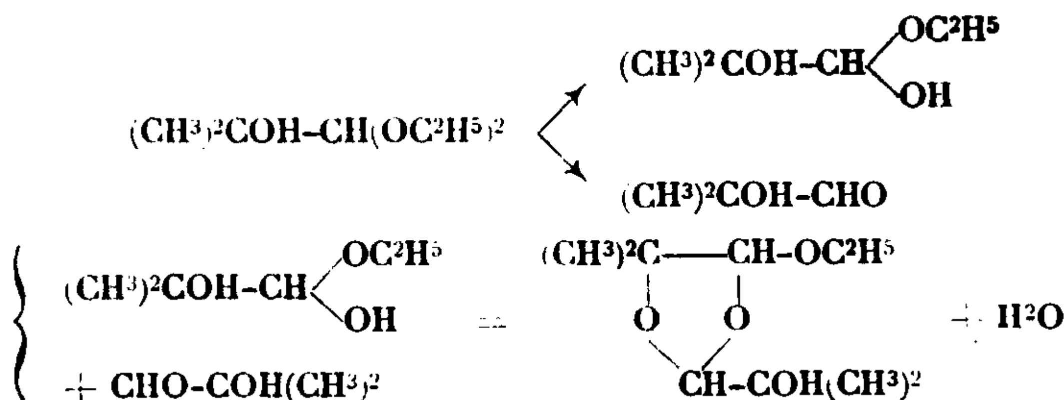
Si l'on essaye de revenir de la semicarbazone à l'aldéhyde, par l'action d'une solution aqueuse d'acide oxalique, on obtient un produit qui a conservé la fonction aldéhydique mais qui bout à 28° sous 13 mm., qui donne une semicarbazone dont le point de fusion est 210° et une oxime fondant à 62°. Les analyses ont semblé montrer que cet aldéhyde dérivait du premier par enlèvement d'une molécule d'eau.

On a essayé d'obtenir à partir de l'aldéhyde alcool l'acide $(C^2H^5)^2C(OH)CO^2H$ qui est connu (6). De nombreux essais sont restés sans résultats.

II. — *Préparation des aldéhydes alcools α, à partir des alcools tertiaires diéthoxylés.* — Les essais ont porté sur quatre des alcools dont la préparation a été indiquée dans la première partie de ce travail : le diméthyl, le diéthyl, le dipropyl et le dibutyl-diéthoxyméthylcarbinol.

L'hydrolyse a été effectuée par deux procédés : en employant à chaud l'acide chlorhydrique dilué, ou à froid l'acide chlorhydrique concentré. Les résultats ont été assez différents suivant chaque cas.

Avec $(CH^3)^2.COH.CH(OC^2H^5)^2$ et l'acide chlorhydrique concentré à froid, on a une sorte de semi-acétal de formule brute $C^5H^{10}O^3$ que je considère comme le résultat de l'acétalisation de l'aldéhyde alcool déjà formé dans l'étape intermédiaire $(CH^3)^2.COH.CH{<}^{OH}_{OC^2H^5}$.



On a eu les mêmes résultats avec le dérivé dipropylé et le dibutylé ; les corps sont bien cristallisés.

Avec l'acide chlorhydrique dilué chaud, le dérivé diéthylé a

(6) E. Blaise, *Ann. de Chim.* (8), 1907, t. 11, p. 120.

fourni l'aldéhyde alcool cherché ; ce même acide décompose les acétals en donnant également l'aldéhyde; l'expérience complète n'a d'ailleurs été exécutée qu'avec l'aicool tertiaire dibutylé.

1. Hydrolyse de $(CH^3)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$. — On a abandonné dans un ballon 10 gr. d'alcool tertiaire, 2gr,5 d'eau et 3gr,5 de ClH concentré. Après 24 heures, on a épuisé à l'éther et distillé. On a obtenu 5 gr. d'un liquide sirupeux bouillant vers 105° sons 12 mm. Ce liquide ne présente aucune propriété aldéhydique.

Analyse. — Subst., 0gr,2682; CO^2, 0gr,5793; C 0/0, 58,61; H^2O, 0gr,2336; H 0/0, 9,74.

Ce corps peut donc être représenté par la formule $C^5H^{10}O^2$ qui contient : C 0/0 58,81 ; H 0/0 9,80 ; O 0/0 31,37. La seule interprétation plausible de cette formule est qu'il se forme un produit intermédiaire qui est le semi-acétal et que celui-ci s'unit à l'aldéhyde alcool déjà formé, avec perte d'une molécule d'eau. On aurait ainsi le composé indiqué plus haut, qui a bien pour formule $C^{10}H^{20}O^4$ ou $(C^5H^{10}O^2)^2$.

En employant de l'acide dilué au 1/8 et à chaud on n'a pu isoler que quelques grammes d'un corps jaunâtre, très sirupeux, sans aucune propriété aldéhydique et à très haut point d'ébullition. Une analyse n'a pas permis de lui assigner une formule quelconque.

2. Hydrolyse de $(C^2H^5)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$. Avec l'acide chlorhydrique à froid et dans les mêmes conditions de concentration que pour l'alcool précédent, on obtient un liquide incolore, très épais et bouillant à 114-115° sous 6 mm. (5 gr. pour 9 gr. d'alcool tertiaire. Il ne donne pas de semicarbazone, mais il est extrêmement réducteur.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2106 ; CO^2, 0gr,4770; C 0/0, 61,77; H^2O, 0gr,1881; H 0/0, 9,92. — II. Subst. 0gr,1726; CO^2, 0gr,3900; C 0/0, 61,62. — Calculé pour $C^6H^{12}O^2$: C 0/0 62,06; H 0/0, 10,30.

Etant donné le haut point d'ébullition et, le pouvoir réducteur excepté, l'absence des propriétés caractérisant les aldéhydes, il est probable qu'on se trouve en présence d'une forme polymère de l'aldéhyde alcool.

Avec l'acide chlorhydrique dilué, à chaud, on obtient, en opérant comme dans le cas de l'alcool tertiaire dichloré, l'aldéhyde alcool $(C^2H^5)^2C(OH).CHO$ facile à caractériser par la semicarbazone. Le rendement est de l'ordre de 65 0/0, mais ici encore le corps obtenu n'est pas pur.

3. — Hydrolyse de $(C^3H^7)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$. — On a placé dans un flacon 7 gr. d'alcool tertiaire, 2gr,5 d'eau et 2gr,5 de ClH concentré. Après une nuit, on a constaté la formation d'un solide blanc, plus léger que le liquide. Après filtration et lavage à l'eau on a pressé ce solide entre des doubles de papier filtre et on l'a fait recristalliser dans l'éther. On a aussi obtenu 3 gr. de fines aiguilles blanches, F. 87°.

Une analyse a montré que la formule du corps correspond à $C^{18}H^{36}O^4$ et qu'on peut l'interpréter, comme dans le cas du premier

alcool tertiaire étudié en admettant qu'une molécule d'aldéhyde alcool déjà formée a réagi sur une molécule de semi-acétal, avec élimination de H^2O; des CH^3 seraient remplacés par des propyles C^3H^7.

4. Hydrolyse de $(C^4H^9)^2C(OH).CH(OC^2H^5)^2$. — On a procédé de même et on a obtenu un solide blanc, en fines aiguilles, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'éther de pétrole, F. 90-91°.

Analyse. — Subst., 0gr,1631 ; CO^2, 0gr,4336; C 0/0, 71,16 ; H^2O, 0gr,1739; H 0/0, 11,70.

Ce corps peut donc répondre à la formule $C^{22}H^{44}O^4$, qui demande C 0/0, 70,91 ; H 0/0, 11,86; il correspond à la même réaction que précédemment. Une cryoscopie dans le benzène a d'ailleurs corroboré cette formule.

On peut, à partir de ce corps, préparer l'aldéhyde-alcool $(C^4H^9)^2C(OH).CHO$ en opérant de la façon suivante : on a placé dans un ballon à distiller 0gr,9 du solide avec 20 cc. d'eau et 2 cc. de ClH ; l'eau qui distille entraîne avec elle un corps huileux, incolore, plus léger que l'eau (0gr,700). C'est l'aldéhyde-alcool. Il bout à 94-97° sous 6 mm. $D_0 = 0,920°7$; $D_{22} = 0,9040$; $n_D^{22} = 1,4379$, R. M. 49,93; calc. 49,82.

Analyse. — Subst., 0gr,2377 ; CO^2, 0gr,6045; C 0/0, 69,41 ; H^2O, 0gr,2364 ; H 0/0, 11,15. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: C 0/0, 69,76; H 0/0, 11,62. — Cryoscopie. — Subst., 0gr,3368; benzène, 36gr,4; Δt 0°,26 ; P. M. corresp. 174. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: 172.

La semicarbazone, bien cristallisée fond à 141-142°. — *Analyse.* — Subst., 0gr,1460; vol. d'azote, 23cc,2; $t = 14°$; *p*. 757mm,5 ; N 0/0, 18,54. — Calculé pour $C^{11}H^{23}O^2N^3$: N 0/0, 18,42.

Conclusions. — On peut tirer de cc travail les conclusions suivantes :

1° La préparation des alcools tertiaires dichlorés $R^2 : C(OH).CHCl^2$ par des réactions organo-magnésiennes, n'est réellement pratique que pour les deux premiers termes de la série, le diméthyl-dichlorométhylcarbinol et le diéthyldichlorométhylcarbinol. Pour leurs homologues supérieurs, cette façon de procéder ne saurait constituer qu'un mode de formation.

2° Les alcools tertiaires diéthoxylés $R^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ peuvent être facilement obtenus, à l'aide de ces mêmes réactions organomagnésiennes, avec un rendement élevé et dans un état de pureté très satisfaisant.

3° Les aldéhydes-alcools α, $R^2 : C(OH).CHO$ sont difficiles à obtenir à partir des alcools tertiaires dichlorés. On ne peut qu'entrevoir le corps $(C^2H^5)^2C(OH).CHO$ et on est réduit à le caractériser par la formation et l'analyse de la semicarbazone.

Si on essaie d'arriver à ces mêmes composés à partir des alcools tertiaires diéthoxylés, on s'arrête, la plupart du temps, à un composé intermédiaire qui est une combinaison insoluble du semi-acétal et de l'aldéhyde-alcool. Il a cependant été possible d'isoler l'aldéhyde-alcool $(C^4H^9)^2C(OH).CHO$ à l'état de pureté.

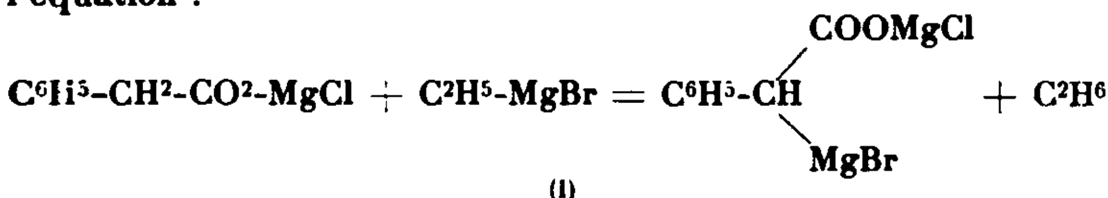
(Laboratoire de M. Delépine.)

N° 5. — Sur une méthode de préparation des acides phénylmalonique, ortho-chlorphénylmalonique et para-chlorphénylmalonique; par MM. D. IVANOFF et A. SPASSOFF.

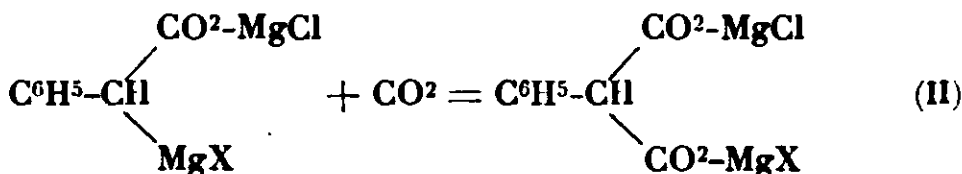
(13.10.1930.)

L'un de nous, lors de la préparation de la benzophénone à partir de $C^6H^5.CO^2MgBr$ et $C^6H^5.MgBr$ (1), en appliquant la même méthode sur le phénylacétate chloromagnésien (2), $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$, et $C^2H^5.MgBr$ en vue d'obtenir l'éthylbenzylcétone, a constaté un dégagement gazeux. Ce gaz a été identifié avec l'éthane. Quant au mélange réactionnel, il donnait après hydrolyse, l'acide phénylacétique. Le même phénomène a été constaté par M. Grignard en essayant de préparer par sa méthode le diéthylbenzylcarbinol (3).

La formation de l'éthane provient, comme l'a admis M. Grignard, de ce que dans $C^6H^5.CH^2.CO^2$-MgCl le groupe CH^2 contient un atome d'hydrogène mobile qui réagit avec $C^2H^5.MgBr$ d'après l'équation :



Nous avons essayé d'appliquer quelques réactions à ce complexe. Ainsi, sous l'action du gaz carbonique il donne le dicarboxylate :



qui après hydrolyse forme l'acide phénylmalonique. De même que le bromure d'éthylmagnésium, se comportent tous les organomagnésiens aliphatiques, arylaliphatiques, hydroaromatiques et seulement quelques aromatiques.

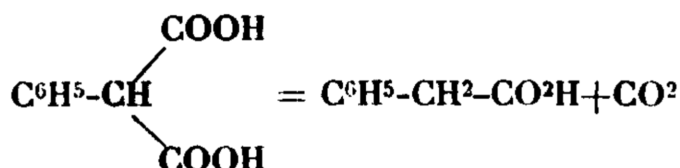
La même réaction a été appliquée sur l'ortho-chlorphénylacétate chloromagnésien, $C^6H^4 < {Cl\ (1) \atop CH^2.CO^2.MgCl\ \ (2)}$, et le para-chlorphénylacétate chloromagnésien, $C^6H^4 < {Cl\ (1) \atop CH^2.CO^2.MgCl\ \ (4)}$, qui ont donné les acides phénylmaloniques chlorés correspondants.

Le rendement en ces acides est assez bon, il atteint 65 0/0 par rapport au chlorure de benzyle pour l'acide phénylmalonique et 56 0/0 pour les autres. La purification des acides maloniques, qui sont toujours mélangés avec les acides phénylacétiques correspondants provenant du carboxylate ou du complexe qui n'ont pas

(1) D. IVANOFF, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 442.
(2) Pour la nomenclature voir D. IVANOFF, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 51.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 751.

réagi, s'est montré très facile par une extraction avec du benzène qui ne dissout que les acides phénylacétiques.

En vue de choisir les magnésiens qui donnent le meilleur rendement en acides phénylmaloniques, nous avons dosé ces acides en élaborant une méthode qui repose sur la décomposition de ces acides en gaz carbonique :



$$C^6H^5\text{-}CH(COOH)_2 = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + CO^2$$

Ce dernier a été absorbé et pesé.

D'autre part, le gaz dégagé par la réaction (I) a été aussi analysé.

Partie expérimentale.

Mode opératoire. — Nous avons opéré presque toujours sur 1/10 mol. gr. de magnésien en utilisant environ 100 cm. d'éther. La carbonatation est faite à 0° et en système fermé avec du gaz carbonique sec (4). Après que la carbonatation, qui dure environ 20-25 minutes, est finie, le gaz carbonique dissous dans l'éther est chassé en distillant presque la moitié de l'éther. Le second magnésien, pris toujours en excès — 1.5/10 mol. gr., est ajouté directement dans le premier ballon qui tout de suite est muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé au B. M. Une réaction commence aussitôt et avec les organomagnésiens aliphatiques se dégage l'hydrocarbure correspondant. Le dégagement gazeux se fait pendant 1-1 1/2 h., puis le complexe formé est soumis à l'action du gaz carbonique, toujours en système fermé et à 0°. Cette seconde carbonatation s'effectue un peu moins facilement que la première et elle se fait mieux quand le second magnésien est un chlorure. Dans ce cas le complexe est sous une forme de suspension dans l'éther, tandis que celui obtenu avec les bromures est visqueux et se carbonate un peu moins vite. Lorsque le mélange se prend en masse et que la fixation du gaz s'arrête ou diminue, le ballon est ouvert, mis dans un B. M. chaud et brassé au moyen d'une baguette ou mieux avec un fil métallique.

Après hydrolyse et extraction à l'éther (5), les acides sont extraits avec une solution de soude. La solution alcaline est décomposée avec de l'acide sulfurique et les acides organiques sont de nouveau extraits à l'éther. Après séchage sur du sulfate de sodium, l'éther est chassé par distillation. La masse des acides cristallise, elle est séchée définitivement dans un dessiccateur sous pression réduite et pesée.

Sur une petite quantité les acides phénylmaloniques sont dosés d'après la méthode décrite à la page 38.

(4) D. Ivanoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 291.

(5) La solution éthérée est lavée avec un peu d'eau afin d'éliminer complètement le sulfate de magnésium qui plus tard avec l'alcali forme de la magnésie qui gêne la décantation.

La purification des acides maloniques des autres acides organiques se fait sans aucune perte en profitant de la différence de solubilité dans le benzène. Le mélange des acides, broyé en poudre. est lavé une ou deux fois à froid dans un ballon avec un peu de benzène. Du premier jet on obtient des acides phénylmaloniques de 95-97 0/0 même en sortant d'un mélange très impur. La purification définitive se fait par une recristallisation dans l'eau.

Acide phénylmalonique.

Les méthodes qui sont données jusqu'à présent pour la préparation de cet acide sont assez compliquées et leur rendement n'est das satisfaisant (6). Par la méthode que nous proposons cet acide se fait facilement et avec un meilleur rendement. Les réactifs de Grignard qui ont donné avec $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$ l'acide phénylmalonique sont les suivants : $C^2H^5.MgBr$, *n*-$C^3H^7.MgCl(Br)$, *i*-$C^3H^7.MgCl(Br)$, *n*-$C^4H^9.MgCl(Br)$; $C^6H^5.CH^2.MgCl$; $C^6H^{11}.MgBr$; *o*-$C^6H^4.(CH^3).MgBr$ et α-$C^{10}H^7.MgBr$.

Les résultats obtenus avec 1/10 mol. gr. de $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$ et 1.5/10 mol. gr. de R.MgX sont consignés dans la table ci-dessous. L'acide phénylmalonique est dosé par la méthode de décomposition.

Réactif de Grignard employé	Mélange des acides en gr.	Rendement en acide phényl-malonique	
		en gr.	0/0
C^2H^5-MgBr	15.25	11.25	62.5
i-C^3H^7-MgCl	14.10	11.80	65.6
i-C^3H^7-MgBr	10.90	8.80	48.9
n-C^3H^7MgCl	11.90	8.10	45.0
n-C^4H^9-MgBr	11,00	7.60	42.2
C^6H^{11}-MgBr	9,80	3,92	40.0
o-C^6H^4-(CH^3)-MgBr	11.80	9.10	50.6
α-$C^{10}H^7$-MgBr	13,00	9.60	53.3
C^6H^5-CH^2-MgCi	12.40	0.57	3.1

L'iodure de méthylmagnésium a donné un petit dégagement gazeux, et l'acide phénylmalonique a été à peine constaté.

Acides ortho et para-chlorphénylmaloniques.

Ces acides ont été préparés à partir des carboxylates correspondants. Comme ces corps contiennent un atome de chlore dans le noyau benzénique cela aurait comme résultat d'augmenter son caractère négatif. De cette façon les atomes d'hydrogène dans le

(6) Wislicenus, *D. ch. G.*, 1904, t. 27, p. 1093; Nelson et Gretcher, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1918, t. 40, p. 723.

groupe méthylénique seraient plus labiles et la réaction entre l'organomagnésien et le carboxylate plus rapide.

Tous les organomagnésiens aliphatiques, arylaliphatiques et hydroaromatiques se comportent de même qu'avec le phénylacétate chloromagnésien. Quant au bromure de phénylmagnésium il réagit avec l'ortho-carboxylate comme les réactifs de Grignard aliphatiques, tandis qu'avec le phénylacétate chloromagnésien et le para-carboxylate il donne des condensations qui feront le sujet d'une prochaine publication.

Voici quelques résultats obtenus avec 1/10 mol. gr. de carboxylate et 1.5/10 mol. gr. de RMgX.

Carboxylate	Réactif de Grignard	Mélange des acides	Rend^t en ac. chlorphényl-malonique	
		en gr.	en gr.	0/0
o-C^6H^4(Cl)-CH^2-CO^2-MgCl.	*i*-C^3H^7-MgCl	10.5	9.9	46.2
— .	C^6H^5-MgBr	»	11.33	52.8
p-C^6H^4(Cl)-CH^2-CO^2-MgCl.	*i*-C^3H^7-MgCl	13.5	12.1	56.4
— .	o-C^6H^4(CH^3)-MgBr	13.0	10 4	48.3

L'acide ortho-chlorphénylmalonique n'est pas décrit jusqu'à présent. Il cristallise dans l'alcool en cristaux blancs et fond avec décomposition sur le bloc Maquenne à 139°.

Analyse I. — 0^gr^,2115 de substance ont donné par la méthode de Liebig 0^gr^,1420 de AgCl qui correspond à 16,61 0/0 Cl, calculé 16,55 0/0. — II. 0^gr^,3170 ont donné 0^gr^,2100 de AgCl qui correspond à 16.40 0/0 Cl.

L'acide para-chlorphénylmalonique n'est pas non plus connu. Il cristallise en cristaux blancs et fond avec décomposition sur le bloc Maquenne à 163°.

Analyse. — 0^gr^,2579 ont donné 0^gr^,1722 de AgCl qui correspond à 16,52 0/0 Cl. — Calculé 16,55 0/0.

Méthode de dosage des acides phénylmaloniques.

Le produit de l'extraction alcaline contient à part les acides phénylmaloniques, les acides phénylacétiques et l'acide du magnésien ajouté. Pour doser exactement l'acide phénylmalonique dans ce mélange et, de cette façon, choisir les réactifs de Grignard qui conviennent le mieux pour cette préparation et de même pour déterminer la pureté de ces acides qui n'ont pas un point de fusion fixe puisqu'ils se décomposent avant de fondre, nous avons élaboré cette méthode.

La décomposition se fait dans un petit ballon en pyrex de 50 cc., muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous. L'un des trous est en communication par un tube en verre avec un réfrigérant ascendant de 10 cm. de longueur sans circulation d'eau. Le réfri-

gérant est suivi d'un tube à chlorure de calcium et d'un appareil de Liebig. Par l'autre tron arrive de l'air sec d'un gazomètre.

La substance est pesée dans le ballon lui-même qui est chauffé attentivement à feu nu, ou vers 150°-160° dans un bain métallique. Le chauffage dure de 10 à 15 minutes. Après que le dégagement gazeux est fini, le gaz carbonique est chassé par l'air sec. Le dosage est fini en une heure. On ne pèse que l'appareil de Liebig, le tube à chlorure de calcium ne servant que pour arrêter l'humidité.

La méthode a été vérifiée sur l'acide phénylmalonique et ortbochlorphénylmalonique. Sortant d'*un acide phénylmalonique* aussi par que possible et fondant à 152°, par la méthode proposée, nous avons obtenu les résultats suivants : I 0gr,7775 de substance ont donné 0gr,1898 de CO^2, ce qui correspond à 99,92 0/0 d'acide. — II. 0gr,3853 ont donné 0gr,0945 de CO^2, ce qui correspond à 100,39 0/0 d'acide.

L'acide o-chlorphénylmaloniqae dont l'analyse est donné à la p. 38, a fourni par cette méthode, pour 0gr,4439, 0gr,0912 de CO^2, ce qui correspond à 100,16 0/0 d'acide.

Analyse du gaz.

Le gaz qui se dégage d'après l'équation (I) est saturé d'éther et pour cette raison, il est lavé avec de l'acide sulfurique concentré. La combustion du gaz est faite sur du mercure et brûlée avec de l'oxygène dans le capillaire de Drehschmidt. Dans la table qui suit sont donnés quelques résultats du gaz que dégage le phénylacétate chloromagnésien.

Réactifs de Grignard employé	Gaz prélevé cc.	Ajouté oxygène jusqu'à cc.	Contraction		Gaz carbonique	
			Trouvée	Calculée	Trouvé	Calculé
C^2H^5-MgBr....	14.80	98.40	36.10	37.00	28.94	29.60
n-C^3H^7-MgBr..	8.18	95.15	25.15	21.54	25.61	24.54
iso-C^3H^7-MgBr.	12.30	90.00	37.52	37.55	36.53	37.56

(Institut de Chimie organique de l'Université de Sofia).

N° 6. — Recherches sur l'énolisation des cétonea; par MM. V. GRIGNARD et H. BLANCHON. *

(24.10.1930.)

Il n'y a pas encore cinquante ans que les recherches de Baeyer sur l'isatine introduisirent dans la science chimique la notion de *forme énolique* du groupement carbonyle et c'est depuis une trentaine d'années seulement que les travaux de L. Claisen et de

* Note présentée au Congrès des Chimistes polonais, à Poznan, juillet 1929.

W. Wislicenus ont montré la possibilité d'isoler, à l'état libre, certains composés énoliques; les uns, d'ailleurs, constituant la forme stable, dans les conditions ordinaires, les autres, les plus nombreux, ne représentant, au contraire, qu'une forme labile, évoluant spontanément, ou sous de faibles influences, vers la forme cétonique. Assez rarement les deux formes desmotropes étaient capables d'exister isolément, mais il était fréquent de les voir subsister en équilibre, avec ou sans le concours d'un solvant.

Tous les corps sur lesquels étaient observés ces phénomènes de tautomérie étaient caractérisés par ce fait que le carbonyle susceptible de prendre la forme énolique était soumis à l'influence d'un ou de plusieurs groupements fonctionnels voisins qui augmentaient le caractère négatif de la molécule. On a étudié principalement l'éther acétylacétique et l'acétylacétone et leurs dérivés, et particulièrement les triacylméthanes.

De telles constitutions sont-elles indispensables à l'existence des formes énoliques ? Peu à peu, on s'accoutuma à l'idée que toutes les cétones possédant de l'hydrogène au voisinage du CO, étaient capables, dans des conditions déterminées, de prendre la forme énolique et cette conception fournit une explication facile de bon nombre de réactions. On s'efforça même de mettre en évidence ces formes énoliques et un certain nombre de chimistes, en particulier, Bouveault et Locquin, Semmler, Mannich, Hancu, Arbusow, réussirent, en effet, à isoler des dérivés d'énols, éthers-oxydes ou éthers-sels. Mais lorsqu'on cherchait à saponifier ces corps par les méthodes habituelles, on retombait toujours sur la cétone initiale. Ces insuccès étaient dus, comme l'ont montré récemment les recherches de Rumeau (1) à ce que les agents de saponification, employés d'ordinaire, et particulièrement les alcalis, cétonisent très rapidement les énols.

Cependant, dès 1911, Knorr et ses élèves (2) réussirent à séparer la forme cétonique de l'éther acétylacétique par congélation, à — 78°, dans divers solvants; et la forme énolique par décomposition du dérivé sodé, à — 78°, par HCl sec. En 1920, Meyer et Schoeller (3) utilisèrent la différence entre les points d'ébullition des deux formes de l'éther acétylacétique, et, en distillant aseptiquement sous un vide de 2 mm., réussirent à isoler, dans les premières gouttes du distillat, un mélange céto-énolique à 98 0/0 d'énol.

En 1922, Dieckmann (4) profita, d'une autre manière, de l'existence de mélanges céto-énoliques. Il préparait le sel de sodium ou de cuivre de la forme énolique et décomposait celui-ci par l'acide sulfurique dilué, en présence d'éther. Il obtint ainsi quelques énols de β-dicétones substituées et d'éthers β-cétoniques appartenant surtout à la série cyclanique. Mais le procédé n'est applicable qu'à des énols à caractère fortement acide, comme les précédents, et à condition que le mélange allélotrope soit assez riche en énol.

On ne possédait donc, jusqn'en ces dernières années, aucune

(1) Rumeau *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 762.
(2) Knorr, *D. ch. G.*, 1911, p. 1147.
(3) Meyer et Schoeller, *D. ch. G.*, 1920, p. 1410.
(4) Dieckmann, *D. ch. G.*, 1922, p. 2470.

méthode systématique permettant d'arriver, d'une manière générale, aux énols.

L'un de nous, avait eu, depuis longtemps déjà, l'attention attirée sur ce fait que les réactions magnésiennes effectuées sur les cétones, paraissaient généralement incomplètes, en ce sens qu'on retrouvait toujours une partie, plus ou moins importante, de la cétone initiale, même quand on employait un excès de magnésien. Cependant, ce réactif disparaissait toujours en quantité équivalente à la cétone totale et on pouvait, pour les premiers termes, saisir le moment de sa destruction par le dégagement gazeux qui se produisait au cours même de la réaction. M. Grignard arriva ainsi à la conviction que le magnésien exerçait sur les cétones une action énolisante et que l'énol décomposait une quantité correspondante de magnésien en passant à l'état d'énolate. Mais quand on hydrolysait, sans précautions spéciales, l'énol libéré était tautomérisé immédiatement, sous l'influence, soit de la magnésie précipitée, soit de l'acide employé pour la dissoudre.

Ce phénomène d'énolisation fut expliqué d'ailleurs d'une manière satisfaisante, à côté des autres anomalies organo-magnésiennes, et, en particulier, de la réduction, par la théorie de la combinaison oxonium intermédiaire (5).

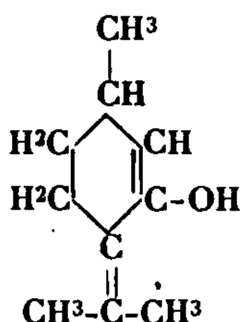
Comme ces deux réactions peuvent se produire simultanément, on a eu soin, dans les recherches qui suivent, de s'assurer par l'action de l'eau de brome que le gaz dégagé par l'énolisation ne contenait pas de carbure éthylénique. L'expérience a montré que, dans aucun des cas étudiés ici, il n'y avait de réduction.

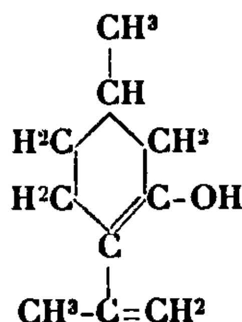
Il y avait donc lieu de reprendre, de ce point de vue, l'étude des cétones. Avec un de ses élèves J. Savard, M. Grignard étudia à nouveau la pulégone (6). Ces deux auteurs montrèrent qu'il était possible d'éthérifier l'énolate magnésien mixte par un anhydride ou un chlorure d'acide, en même temps que l'alcoolate tertiaire résultant de la réaction normale. Ces deux éthers-sels sont séparables, en général, par distillation fractionnée, et l'éther énolique est souvent directement hydrolysable par l'eau, sans le secours d'aucun agent susceptible d'activer la tautomérisation. On peut aussi, avec certaines précautions, décomposer directement le complexe magnésien par l'eau en présence de NH^4Cl, en neutralisant, de temps en temps, l'ammoniaque engendrée par de l'acide acétique. On arrive ainsi à obtenir l'énol, plus ou moins mélangé de cétone suivant sa vitesse d'évolution spontanée. Mais dans le cas de la pulégone et de l'isopulégone, les auteurs eurent la bonne fortune de rencontrer des énols parfaitement stables, à condition de les conserver dans le pyrex ou le quartz. On eut ainsi, pour la première fois et à l'état pur, des énols labiles sur des chaînes ne présentant pas d'autre anomalie qu'une double liaison, conjuguée, vraisemblablement, de la double liaison énolique (7).

(5) V. GRIGNARD *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1285.

(6) V. GRIGNARD et J. SAVARD, *C. R.*, **1924**, t. **179**, p. 1573 ; 1926, t. **182**, p. **422** ; Thèse Savard, Lyon, 1926.

(7) Dans le cas de l'isopulégonénol, l'exaltation de la réfraction moléculaire n'est que de 0,3 et la conjugaison reste problématique.





MM. Grignard et Savard purent, en outre, comparer l'action énolisante des différents magnésiens, primaires, secondaires, tertiaires et aromatiques et déterminer également l'influence de l'halogène et de la température.

Quelques essais, sur d'autres cétones, montrèrent que ces propriétés étaient générales et qu'il en était de même de la méthode d'isolement des énols; mais les auteurs se heurtèrent ici à la labilité des énols et ils ne purent isoler que des mélanges céto-énoliques.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique de l'énolisation, en vue, principalement, d'essayer d'établir une relation entre la constitution de la cétone, son aptitude à l'énolisation et la stabilité de l'énol.

C'est le début de ces recherches que nous nous proposons d'exposer ici. Nous étudierons d'abord le phénomène de l'énolisation sur un certain nombre de cétones, puis la préparation des énols.

Mesure de l'énolisation.

D'après ce que nous avons dit plus haut, l'énolisation sera mesurée par le volume de gaz saturé, dégagé au cours de la réaction magnésienne. D'autre part, il était nécessaire de pouvoir doser l'énol dans un mélange céto-énolique déjà formé.

La méthode de Zerewitinoff est applicable en principe à ces mesures. Cependant, comme nous avions à étudier toute une série de magnésiens dans les conditions habituelles de leur préparation, nous ne pouvions songer à opérer dans un éther-oxyde spécial, comme l'oxyde d'amyle (8), et nous avons dû adapter la méthode à l'emploi de l'éther ordinaire.

C'est d'ailleurs dans l'éther ordinaire que cette méthode a été inaugurée par Tschugaeff (9), sous une forme plutôt qualitative. Plus tard, Moureu et Mignonac (10) opérèrent également dans ce solvant pour faire la diagnose des amines, mais ils faisaient dégager plusieurs centaines de cc. de gaz, ce qui rendait l'opération assez laborieuse. Il en fut de même dans les expériences de Grignard et Savard sur la pulégone (*loc. cit.*).

(8) Nous avons d'ailleurs reconnu que l'énolisation se produit également avec les magnésiens préparés dans l'oxyde d'amyle, mais à un degré moindre. Voir Kohler, Stone et Fuson, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1927, p. 3181.

(9) Tschugaeff, *D. ch. G.*, 1902, p. 3912.

(10) Moureu et Mignonac, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1624.

En raison du grand nombre de mesures que nous allions avoir à faire, il était indispensable de pouvoir opérer dans des conditions analogues à celles de Zerewitinof (11) tout en réalisant une précision suffisante.

Nous y sommes parvenus d'une manière satisfaisante en faisant passer la totalité de l'hydrocarbure dans la burette de Bunte, en effectuant la lecture du volume total à température constante (celle du laboratoire) et en corrigeant la pression de la valeur des tensions de vapeur de l'éther et de l'eau (12)). En contrôlant la précision de cette méthode au moyen de l'eau (environ 0gr,060), de l'alcool absolu (environ 0gr,250) et de l'acide benzoïque (environ 0gr,300), nous avons reconnu que l'erreur ne dépassait pas 5 0/0, en plus ou en moins. Nous avons donc une précision du même ordre que celle de Zerewitinof, et, en plus, le grand avantage de pouvoir opérer sur les magnésiens ordinaires.

Etude de l'énolisation des cétones.

Cette étude a été faite dans des conditions toujours sensiblement identiques, de façon que les résultats soient comparables.

Dans le ballon de Zerewitinof, on introduit un poids connu (0gr,3 à 0gr,8) de cétone, en solution éthérée, et dans le diverticule du col, l'éthéro-magnésien, en gros excès sur la théorie. Après avoir fermé le ballon, relié à la burette de Bunte par un tube étroit, et équilibré la pression avec l'extérieur, on effectue la réaction à froid, puis on chauffe au bain-marie, à 40°, pour provoquer l'ébullition et faire passer tout l'hydrocarbure dans la burette de Bunte. Quand le volume gazeux primitif a doublé, à peu près, on isole la burette, en tournant le robinet de communication, et on plonge le ballon-laboratoire dans un assez grand volume d'eau, pour le ramener à la température ambiante, sans erreur appréciable. Au bout d'une demi-heure, on rétablit la communication entre le ballon et la burette et on fait immédiatement (13) la lecture du volume, à la pression extérieure. On corrige comme il a été dit.

Il faut noter cependant que, toutes autres causes d'erreur mises à part, les volumes gazeux ainsi obtenus ne représentent pas, dans tous les cas l'énolisation totale. J. Savard (14) a remarqué, en effet, que le dégagement gazeux dû à l'énolisation n'est pas toujours instantané comme dans le cas de la pulégone ; par exemple, avec la menthone, il se produit un dégagement immédiat qui se continue

(11) Zerewitinof, *D. ch. G.*, 1907, p. 2023; *Zeit ang. Ch.*, 1911, t. 50, p. 680.

(12) Pour le dispositif et le mode opératoire, comme d'ailleurs pour tous les détails de ce travail, voir la thèse de H. Blanchon, Lyon, 1930. Nous avons toujours employé des solutions magnésiennes fortement diluées afin de pouvoir prendre, comme tensions de vapeur de l'éther, celle de l'éther pur (Regnault).

(13) La lecture doit être immédiate afin que le gaz dégagé n'ait pas le temps de se redissoudre, d'une manière appréciable, dans l'éther du ballon-laboratoire.

(14) Thèse Lyon, 1926.

ensuite, lentement, et il faut chauffer, vers 45°, pendant deux heures environ, avant de le voir cesser. C'est un phénomène analogue à celui que Mme Bredt-Savelsberg (15) observait, à peu près en même temps, sur le camphre. De même, avec la butyrone, l'énolisation, lente dans le début, se prolonge pendant trois quarts d'heure environ. Aussi les taux d'énolisation trouvés par Savard pour ces deux cétones, sont-ils, en général, supérieurs aux nôtres.

Si donc, nos chiffres ne sont comparables qu'approximativement quand on passe d'une cétone à une autre, ils conservent vraisemblablement toute leur valeur pour la comparaison de l'action énolisaute des divers magnésiens sur chaque cétone individuellement.

Les cétones que nous avons étudiées ont été choisies de constitutions diverses, dans l'espoir de mettre en évidence une relation entre l'aptitude à l'énolisation et la constitution, mais nous avons écarté, a priori, les types déjà étudiés antérieurement et dans lesquels la présence de groupements négatifs supplémentaires peut donner de la stabilité à l'énol.

Nous avons examiné, dans la série aliphatique saturée : l'acétone, la butyrone, la dibutylcétone; dans la série cyclanique saturée : la cyclohexanone, la *p*-méthyl-cyclohexanone, la menthone et la thuyone, et enfin, comme cétones éthyléniques, l'oxyde de mésityle et la carvone.

Dans chaque cas, l'énolisation a été mesurée sous l'action de magnésiens primaire (C_1 à C_4), secondaires (s-C_3H_7 et s-C_4H_9), tertiaire (t-C_4H_9); l'halogène pouvant être Cl, Br ou I, sans que, cependant, l'étude ait été complètement systématique à ce dernier point de vue. Enfin, on a examiné également, pour un certain nombre de magnésiens, l'influence de la température.

Il nous paraît inutile de reproduire ici tous nos résultats expérimentaux qui seront publiés ailleurs. Chaque cétone a donné lieu, au minimum, à une trentaine de mesures d'énolisation. A titre d'exemple, nous résumerons le tableau relatif à la dibutylcétone pour la température du laboratoire.

Le cas de la dibutylcétone est le plus régulier de tous ceux que nous avons étudiés. Les trois groupes de magnésiens s'y classent nettement : les magnésiens primaires provoquent une énolisation comprise, à peu près, entre 6 et 8,5 0/0; les secondaires, entre 13,5 et 16 0/0; le tertiaire atteignant 20 0/0.

Les limites inférieures des deux premiers groupes seraient un peu abaissées sans doute, si nous avions fait intervenir des magnésiens chlorés, tandis que le dernier groupe présenterait un maximum avec des magnésiens bromés et iodés.

On peut dire, en effet, d'une manière générale, que les magnésiens chlorés énolisent moins que les bromés et les iodés, et que ces derniers se montrent ordinairement un peu inférieurs aux bromés.

D'autre part, en ce qui concerne la classe du magnésien nous n'avons que rarement rencontré un classement aussi net que celui donné par la dibutylcétone; en général, on constate quelques che-

(15) Mme Bredt-Savelsberg, *J. prakt. Chem.*, 1924, t. 107, p. 65.

RMgX	$(C^4H^9)^2$-CO (en gr.)	Température	Vol. gaz à 0°, 760 mm. (en cc.)	Enolisation 0/0
CH^3MgI	0,622	13°	7,4	7,5
—	0,641	13	7,6	7,5
C^2H^5MgBr	0,702	13	7,6	6,9
—	0,691	13,5	7,4	6,8
C^2H^5MgI	0,665	13	7,5	7,2
—	0,611	13,5	7,2	7,5
C^3H^7MgBr	0,597	14	8,2	8,7
—	0,545	14	7,1	8,3
C^3H^7MgI	0,622	13,5	8,0	8,2
—	0,714	13,5	9,6	8,5
C^4H^9MgBr	0,741	13	7,4	6,3
— ...	0,767	13,5	7,6	6,3
C^4H^9MgI	0,733	13	6,7	5,8
—	0,698	13,5	6,7	6,1
s-C^3H^7MgBr ...	0,606	13	15,1	15,8
—	0,622	13,5	15,0	16,3
s-C^3H^7MgI	0,703	13	17,6	15,9
—	0,719	13,5	17,7	15,6
s-C^4H^9MgBr ...	0,742	13	16,3	13,9
—	0,603	13	13,0	13,7
s-C^4H^9MgI	0,598	13	13,3	14,1
—	0,609	13	13,2	13,8
t-C^4H^9MgCl	0,632	13,5	19,6	19,7
—	0,592	13	19,0	20,4

vauchements entre les magnésiens primaires et secondaires, mais le chlorure de *t*-butylmagnésium a toujours, cependant, un pouvoir énolisant nettement supérieur. On peut remarquer aussi que, assez souvent, les magnésiens butyliques (primaire, normal ou iso), ne produisent qu'une très faible énolisation.

Si nous considérons maintenant l'amplitude du pouvoir énolisant sur les diverses cétones, il nous a été impossible d'apercevoir une relation entre ce phénomène et la constitution. Nous n'avons pas retrouvé, à beaucoup près, l'énolisation à 100 0/0, observée par Grignard et Savard sur la pulégone, qui semble constituer véritablement un cas spécial. Nous pouvions penser que le voisinage d'une double liaison, conjuguée du CO, ou de la double liaison énolique, favorisait la formation de celle-ci : il n'en est rien. Si nous considérons les maxima d'énolisation réalisés avec *t*-C_4H_9MgCl, nous constatons qu'avec la dibutylcétone (20 0/0), c'est la carvone qui est le moins énolisée (20,5), tandis que l'oxyde de mésityle occupe l'autre extrémité de l'échelle avec 60 0/0. Le

autres cétones semblent, de même, se grouper au hasard : Tout de suite au-dessus de la dibenzyl-cétone (24 0/0), nous trouvons l'acétone (30), l'acétophénone (31), et la cyclopentanone (32,5) ; puis la thuyone (41) et la *p*-méthylcyclohexanone (46) ; ensuite la butyrone (49), la cyclohexanone (50,5) et la menthone (51).

On peut objecter, sans doute, que dans les expériences précédentes l'énolisation n'a pas été poussée à fond. C'est exact puisque nous avons opéré, généralement, entre 13° et 15°, et que le léger chauffage vers 40°, nécessaire pour chasser l'hydrocarbure dans la burette, n'a pas suffi pour parfaire la réaction, quand celle-ci est paresseuse. Mais nous avons étudié également, dans la plupart des cas, l'influence de la températuie, en effectuant la réaction vers 25° et vers 35—40°. Il y a, effectivement, un relèvement du taux de l'énolisation, mais il est, en général, de l'ordre de 10 0/0, sauf, cependant, pour la thuyone et la menthone dont l'énolisation atteint et dépasse même 60 0/0.

L'équilibre céto-énolique.

Les mesures effectuées précédemment nous ont donné dans chaqus cas, l'énolisatton totale, mais elles ne nous renseignent nullement sur l'état initial, c'est-à-dire sur la présence ou l'absence de forme énolique dans la cétone primitive. Or, cet état initial est fort important à connaître car il peut intervenir dans la détermination du pouvoir énolisant des magnésiens et du mécanisme de l'énolisation.

Jusqu'à ces dernières années, on ne possédait que deux méthodes pour le dosage de l'énol dans le mélange céto-énolique : la méthode colorimétrique de Knorr (16), au perchlorure de fer, et la méthode de Kurt H. Meyer (17), par addition de brome sur la double liaison énolique.

Mais ces réactifs, par eux-mêmes, aussi bien que par les acides HCl et HBr auxquels ils peuvent donner naissance sont des tautomérisants énergiques, de sorte qu'il faut de grandes précautions pour éviter des erreurs importantes.

Nous avons donné la préférence à une méthode plus récente, celle de A. Job et Reich (18) basée sur l'emploi des organozinciques. On sait que ces composés ne réagissent pas sur les cétones pour donner des alcools. Cependant, ils les énolisent lentement et, en outre, réagissent immédiatement sur la forme énolique libre. La courbe du dégagement gazeux en fonction du temps se compose donc de deux parties bien distinctes : une branche presque verticale qui correspond à l'énoi libre et une branche rectiligne, presque horizontale, qui représente l'énolisation progressive. En prolongeant cette dernière jusqu'à l'origine des temps, on a la quantité initiale d'énol.

(16) Knorr, *D ch. G.*, 1911, p. 2772.
(17) Kurt H. Meyer, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 380, p. 212.
(18) A. Job et Reich, *Bull. Soc. chim.*, 1923, p. 1414.

En appliquant cette méthode aux corps précédemment étudiés, nous avons obtenu les résultats suivants :

Cétone	Enol initial 0/0	Cétone	Enol initial 0/0
Acétone..................	0	Cyclohexanone..........	8,2
Butyrone.............	0	*p*-Méthylcyclohexanone .	6,3
Dibutylcétone............	0	Menthone...............	0
Dibenzylcétone...........	0	Carvone......	0
Acétophénone......... ..	0	Thuyone.....	0
Cyclopentanone.........	0	Oxyde de mésityle......	6,3

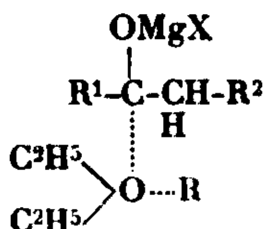
On voit que, dans la plupart des cétones, la pseudoforme est inexistante ou à l'état de traces. Ici encore, on n'aperçoit aucune relation entre l'existence d'un mélange allélotrope (céto-énolique) et l'aptitude de la cétone à l'énolisation par les RMgX.

En effet, si les cétones qui contiennent normalement de la forme énolique, figurent parmi les plus énolisables, nous trouvons dans la même catégorie la butyrone et la menthone (50 0/0 d'énolisation) qui ne paraissent pas contenir d'énol en équilibre.

Devons-nous, pour évaluer le pouvoir énolisant d'un magnésien, retrancher l'énol initial ? Non, car des mesures effectuées sur des mélanges céto-énoliques, riches en énol (acétone, butyrone, carvone), ont toujours conduit très sensiblement à la même énolisation totale.

Ceci montre que, pour expliquer le phénomène d'énolisation, on ne peut pas invoquer la grande réactivité de l'énol libre (même à l'état de traces) dans la cétone et sa régénération immédiate par déplacement de l'équilibre (19). S'il en était ainsi, d'ailleurs, la limite d'énolisation devrait être indépendante du magnésien.

Il paraît préférable d'admettre, comme l'un de nous l'a proposé, depuis longtemps, que le complexe éthéro-magnésien qui prend naissance, en première phase (20) se dédouble ensuite dans des conditions qui dépendent à la fois de l'aptitude du radical R à céder ou à fixer un atome d'hydrogène, et de la mobilité de l'atome



(19) L'action des organozinciques (A. Job et Reich) montre que cette régénération est, au contraire, très lente, en général.

(20) Les lignes pointillées représentent des valences secondaires ou semi-valences.

d'hydrogène voisin du CO (21). L'équilibre final pourra donc dépendre des concentrations relatives de l'alcoolate et de l'énolate et l'on comprend aussi que l'élévation de la température, en favorisant le départ de l'hydrocarbure RH, relève la limite de l'énolisation.

Préparations des énols.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, de nombreux chimistes ont réussi à préparer des dérivés de la forme énolique et particulièrement des éthers-sels, mais ils ont toujours échoué dans leurs tentatives d'isolement de l'énol par saponification, parce que les alcalis ou les acides utilisés pour cette hydrolyse sont en même temps des agents de tautomérisation très énergiques.

Grignard et Savard (*loc. cit.*) s'aperçurent que les éthers-sels d'énols étaient beaucoup plus facilement saponifiables qu'on ne se l'était figuré jusqu'alors, et que l'eau était souvent suffisante pour provoquer assez rapidement une hydrolyse complète. La réaction magnésienne permettant, d'autre part, de réaliser un taux d'énolisation assez élevé et quelquefois total, nous disposions d'une méthode très générale d'isolement des énols, dans la mesure, bien entendu, où leur stabilité le permettait.

En étudiant son application, nous avons toutefois rencontré des éthers-sels d'énols qui résistaient à l'action de l'eau et nous avons dû chercher un agent d'hydrolyse sans action cétonisante. Nous l'avons trouvé dans l'acide oxalique, signalé déjà par Rumeau comme stabilisateur.

Nous nous sommes demandé, en outre, s'il ne serait pas possible de partir, pour l'obtention des énols, de l'éther chlorhydrique de la forme énolique dont la préparation est souvent assez facile. L'expérience a confirmé cette hypothèse.

Préparation des énols en partant des énolates magnésiens mixtes.

Il était indiqué, pour obtenir le maximum d'énolate, de faire réagir, sur la cétone considérée, le magnésien qui donne dans chaque cas l'énolisation maximum: c'est-à-dire d'une manière générale, le chlorure de *t*-butyl-magnésium. Mais la préparation de ce corps est relativement pénible, de sorte que nous lui avons préféré, d'ordinaire, un magnésien secondaire, le bromure d'isopropyl-magnésium, dont l'action énolisante, le plus souvent, n'est pas très inférieure.

La cétone, dissoute dans un volume égal d'éther anhydre, est introduite, peu à peu, dans le magnésien, et il y a intérêt à laisser monter la température jusqu'à l'ébullition (vers 40°) pour obtenir l'énolisation maximum. On chauffe ensuite, au B.-M., pendant une 1/2 heure, puis on refroidit jusque vers — 5°, au moins. On fait alors tomber, goutte à goutte, et en agitant, le chlorure d'acétyle, en quantité théorique, dissous dans 5 volumes, environ,

(21) Mobilité qui dépend vraisemblablement, entre autres causes, du groupement OMgX, et, par suite, de l'halogène.

d'éther anhydre. La réaction est très vive, surtout au début, et doit être conduite avec précaution pour éviter une destruction partielle de l'énolate. Le chlorure d'acide éthérifie celui-ci en même temps que l'alcoolate tertiaire qui résulte de la réaction normale du magnésien sur la cétone. Quand l'opération a été bien conduite, on obtient généralement une masse jaunâtre, plus ou moins pâteuse, mais non résineuse, que l'on fait tomber dans de l'eau glacée additionnée de bicarbonate de sodium, destiné à neutraliser l'acide acétique.

On décante la couche éthérée et on extrait à l'éther la couche aqueuse. La solution éthérée totale est lavée rapidement à l'eau glacée et séchée au sulfate de magnésium anhydre, puis on élimine l'éther par distillation.

Le résidu, soumis au fractionnement, sous pression convenable, se partage, suivant les cas, en deux ou trois fractions.

La première, parfois abondante, est constituée par l'énol (ou plutôt un mélange céto-énolique) qui résulte de l'hydrolyse spontanée de tout, ou partie, de son éther acétique, sous l'action de l'eau, au cours du traitement précédent.

La deuxième fraction est constituée par l'acétate d'énol non hydrolysé, et la troisième fraction, par l'acétate de l'alcool tertiaire.

Nous allons maintenant passer en revue les quelques cétones que nous avons étudiées, à ce point de vue.

Cyclohexanonénol.

L'éther acétique du cyclohexanonénol a déjà été préparé par Mannich et Haacu (22) en chauffant la cyclohexanone avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, pendant 50 heures, à 240°.

Mais la saponification alcaline ne leur donna que de la cyclohexanone.

Plus récemment, et à peu près en même temps que se poursuivaient les expériences rapportées dans ce mémoire, V. Grignard et B. Mingasson (23) préparèrent le cyclohexanonénol par réduction catalytique du phénol sous pression réduite.

Nous l'avons préparé, nous-mêmes, en partant de la cyclohexanone (100 gr.) que nous avons énolisée par le bromure d'isopropylmagnésium dont le taux d'énolisation, à 35-40°, est de l'ordre de 40 0/0. Après traitement par le chlorure d'acétyle et hydrolyse, le fractionnement donne : 1° Une faible portion (5 gr.), passant à 60-62°, sous 12 mm. Son étude montre que c'est un mélange céto-énolique à 30 0/0, environ, d'énol. Il provient d'une saponification partielle de l'acétate d'énol au cours de l'hydrolyse, mais il est déjà fortement tautomérisé ; 2° une fraction de 25 gr. distille à 75°, sous 12 mm. C'est le point d'ébullition indiqué par Mannich et Hancu (*loc. cit.*) pour l'éther acétique du cyclohexanonénol et notre indice de réfraction, $n_D^{12} = 1,4867$, est sensiblement le même, également.

(22) *D. ch. G.*, 1906, p. 1594 ; 1908, p. 564.
(23) *C. R.*, 1927, t. 185, p. 1552 ; Thèse Mingasson, Lyon, 1927.

L'indice de saponification a été trouvé de 395 (en mgr. de potasse) au lieu de 396.

La saponification a été étudiée de diverses manières. Par l'eau bouillante, elle est extrêmement lente. En présence de très peu de carbonate de sodium, elle est au contraire facile, mais ce réactif est un tautomérisant déjà très actif et on n'obtient qu'un mélange à 18 0/0 d'énol.

Avec le bicarbonate de sodium l'hydrolyse est lente, elle exige plusieurs heures; de sorte que, malgré la faible action cétonisante du réactif, l'évolution a le temps de se produire assez largement et on ne dépasse pas une teneur de 30 0/0 en énol.

C'est l'acide oxalique qui nous a donné les meilleurs résultats. Avec la solution à 10 0/0, l'hydrolyse à l'ébullition est assez lente, mais nous bénéficions de ce que l'acide oxalique est un stabilisateur des formes énoliques. On suit cette hydrolyse par l'indice de saponification. Quand elle est terminée, on peut extraire à l'éther, mais il est préférable de décanter simplement, ce qui réduit la durée des manipulations. Il faut toujours, cependant, neutraliser, au bicarbonate de sodium, l'acide acétique engendré par l'hydrolyse, car son action tautomérisante devient très manifeste au moment de la distillation. On arrive ainsi à isoler un énol titrant 70 à 75 0/0.

Il y a inconvénient, également, à distiller l'énol en présence de son acétate, celui-ci exerçant une action cétonisante.

L'énol à 70 0/0 a un indice $n_D^{12} = 1,4601$, qui, en 10 heures, est tombé à 1,45451; c'est-à-dire que nous sommes très sensiblement revenus à la cyclohexanone primitive dont l'indice était 1,45427.

La quinone, l'anhydride phtalique, préconisés dans d'autres cas, sont impuissants à arrêter cette transformation. L'acide oxalique est légèrement efficace; en sa présence, l'évolution dure 15 heures.

Avec les acides minéraux, les alcalis et le brome, la cétonisation est très rapide; pratiquement instantanée avec les deux premiers groupes de réactifs, tout au moins.

Isopropyl cyclohexanol.

La troisième fraction de la préparation des acétates passe à 132°, sous 12 mm.; elle pèse 60 gr. Ind. Sap. 297; calculé pour l'acétate de l'isopropylcyclohexanol, 304.

Cet alcool, isolé par saponification, est un liquide un peu visqueux qui bout à 125°, sous 12 mm. et qui a été caractérisé par les moyens habituels. Ind. d'OH trouvé 96,1. L'étude en sera complétée ultérieurement.

Thuyonénol.

La thuyone utilisée a été extraite de l'essence de sauge et soigneusement purifiée. Elle présentait les constantes suivantes :

Eb. 83-85°, sous 12 mm.; $d_{15}^{15} = 0,905$, $n_D^{15} = 1,4471$

L'énolisation a encore été réalisée par le bromure d'isopropylmagnésium dont le pouvoir énolisant avait été trouvé préalablement de 42,3 0/0 à 35°. Après action du chlorure d'acétyle et traite-

ment, on isole, à partir de 100 gr. de thuyone, 80 gr. d'une huile rougeâtre que la distillation partage en deux fractions.

I. La première bout à 84-86°, sous 12 mm., et elle est constituée directement par le thuyonénol, ce qui prouve que l'éther acétique correspondant est très facilement hydrolysable. En effet, l'indice de saponification est nul; l'indice d'hydroxyle (déterminé au moyen de l'iodure de butylmagnésium dont l'action énolisante sur la thuyone est insignifiante (3,5 0/0), a été trouvé égal à 89,5 0/0.

On a en outre : $d_{15}^{4} = 0,9010$ $n_D^{15} = 1,45401$

d'où : RM = 45,7; calculé pour le mélange céto-énolique 44,9. L'exaltation est assez forte, bien qu'il n'y ait aucune conjugaison de doubles liaisons; mais il n'y a pas lieu de s'en étonner car la thuyone présente, elle-même, exactement la même exaltation (pour la β-thuyone, 44,7 au lieu de 44,0).

L'évolution de ce mélange céto-énolique est assez rapide. On l'a suivie par titrage et par mesure d'indice. En 1 heure, on n'a déjà plus que 69,9 0/0 d'énol ($n_D^{15} = 1,45261$) et en 15 heures, on descend à 4,1 0/0 ($n_D^{15} = 1,44731$).

L'anhydride phtalique stabilise un peu plus que l'acide oxalique et prolonge la durée de l'évolution d'à peu près 5 heures. Sous l'action de la lumière, la transformation est complète en 10 heures. Les acides minéraux et les alcalis ont une action instantanée. L'ammoniac a une activité comparable et ne donne pas un énolate ammoniacal, analogue à ceux qui ont été obtenus, antérieurement, avec des énols à caractère plus acide.

Le bicarbonate de sodium, lui-même, tautomérise complètement le thuyonénol en 2 heures, et ceci explique qu'il soit à peu près impossible d'obtenir un tel énol à l'état pur.

Enfin, le brome est un accélérateur très énergique. Même en opérant à basse température, l'indice tombe presque immédiatement à 1,450, de sorte que la méthode de dosage au brome est inapplicable.

Isopropylthuyol.

La deuxième fraction, la plus importante, bout à 124°, sous 12 mm., et possède une odeur pénétrante. Son indice de saponification a été trouvé égal à 231 (calculé pour l'acétate d'isopropylthuyol, 235). L'alcool bout à 115°, sous 12 mm.; il sera étudié plus tard.

Carvonénol.

Nous avons étudié le cas de la carvone avec l'espoir de nous rapprocher de celui de la pulégone. Les deux énols ont leur double liaison énolique conjuguée d'une liaison éthylénique et on pouvait penser que les stabilités seraient de même ordre. Il n'en a rien été.

La carvone utilisée pour cette étude présentait les constantes suivantes :

Eb. 222° ; $d_{15}^{4} = 0,965$ $n_D^{15} = 1,503$

Nous l'avons énolisée par le bromure d'éthylmagnésium, car le pouvoir énolisant est sensiblement le même pour tous les magné-

siens (9 à 10 0/0), en dehors dn bromure et de l'iodure d'isobutylmagnésium (1 et 1,4 0/0) et du chlorure de *t*-butylmagnésium (20,5 0/0).

Après acétylation, le traitement habituel nous a fourni deux fractions.

La première, en partant de 200 gr. de carvone, est de 15 gr. seulement; elle bout à 114-115° sous 12 mm. Son examen montre qu'elle est constituée uniquement par l'énol dont l'acétate a été complètement hydrolysé au cours du traitement. On a trouvé :

$$d^{4}_{15} = 0{,}957 \qquad n^{15}_{D} = 1{,}51510$$

RM = 47,2 ; calculé pour le carvonénol, 46,3

L'exaltation due, sans nul doute, à la conjugaison des deux doubles liaisons est très manifeste.

Le dosage d'hydroxyle, effectué avec le bromure d'isobutylmagnésium qui n'est pas énolisant, a donné, en l'effectuant aussi rapidement que possible, après l'extraction, 96,5 0/0 d'énol. Nous pouvons donc considérer que nous avons le carvonénol sensiblement pur.

Bien que sa stabilité soit un peu supérieure à celle des énols précédents, elle est encore très limitée. Au bout d'une heure, on n'a plus trouvé que 82,3 0/0 d'énol $n^{15}_{D} = 1{,}510$ pour arriver, au bout de 25 heures, à 1,5 0/0 et $n^{15}_{D} = 1{,}5033$. Un critérium de la pureté initiale de cet énol, c'est que l'addition d'une très petite quantité de carvone accélère son évolution qui est complète en 20 heures.

La lumière solaire joue également le rôle d'accélérateur (18 h.). L'addition de 1 0/0 d'anhydride phtalique ne retarde que d'environ 5 heures la tautomérisation complète.

Les alcalis et les acides minéraux ont une action instantanée. Le bicarbonate de sodium est peu actif; au bout d'une heure, l'énol titre encore 70 0/0.

L'ammoniac ne donne pas d'énolate et détruit l'énol presque instantanément. Enfin, le brome est un accélérateur énergique. En 1 min. à 5°, le titre tombe à 87,6 0/0 et à 15°, il s'abaisse à 77,2 0/0. En 1 heure à 15° et en 15 min. à 40°, la cétonisation est complète. Aussi, la méthode de titrage de Kurt Meyer, appliquée au-dessous de 0°, donne-t-elle des résultats inférieurs de 10 0/0 environ, à ceux que fournit la méthode de A. Job et Reich.

Ethylcarvéol.

La deuxième fraction, de beaucoup la plus importante, distillait à 142°, sous 12 mm.

C'est l'acétate de l'éthylcarvéol, car il donne comme indice de saponification 246 (théorie 252). La saponification a fourni un liquide un peu huileux, bouillant à 135°, sous 12 mm., et dont l'indice d'hydroxyle, mesuré avec le bromure de butylmagnésium, a été trouvé égal à 97,5 0/0 de la théorie pour l'éthylcarvéol.

Klages (24) indique pour ce même alcool 118°,5-119°,5 sons 14 mm. ;

(24) Klages, *D. ch. G.*, 1906, p. 2306.

la différence avec notre point d'ébullition est considérable ; mais comme cette partie de l'étude n'est pas terminée nous nous réservons de revenir sur nos chiffres.

Enol de l'oxyde de mésityle.

Nous avons opéré sur un oxyde de mésityle distillant entre 129° et 132° et de $d_{15} = 0,8614$; et comme agent d'énolisation, nous avons pris le bromure d'isopropylmagnésium qui nous avait donné un taux d'énolisation de 56 0/0 à 35°.

L'acétylation a été effectuée entre — 5° et 0° avec le chlorure d'acétyle, dilué dans 5 vol. d'éther anhydre. Il importe d'opérer avec précaution, sous peine d'obtenir beaucoup de résines.

En partant de 100 gr. d'oxyde de mésityle, on recueille, après traitement, 80 gr d'un liquide brun que l'on sépare en 3 fractions.

La première fraction pèse 21 gr. et bout à 134°. Son indice de saponification est nul. Le dosage d'hydroxyle, effectué au moyen de l'iodure de butylmagnésium, dont le pouvoir énolisant n'est, ici, que de 6,6 0/0, a donné 70 0/0. Nous sommes donc en présence d'un énol assez riche qui a présenté les caractéristiques suivantes :

$$d^{12}_{12} = 0,8610 \qquad n^{12}_{D} = 1,45001$$

RM = 30,8; calculé pour le mélange céto-énolique 30,18. L'exaltation est très nette et résulte de l'existence des deux doubles liaisons conjuguées.

Cet énol évolue rapidement et suivant une courbe très régulière. En 1/2 heure, son titre tombe, de 70 à 58,8; en 1 heure, à 50,1. Au bout de 5 heures, il atteint 6,4, c'est-à-dire l'état d'équilibre, tel que nous l'avons déterminé, d'après A. Job et Reich.

Les essais de stabilisation par l'anhydride phtalique ou l'acide oxalique n'ont donné aucun résultat.

Les agents alcalins, même le carbonate de sodium, détruisent immédiatement l'énol; le bicarbonate de sodium n'a qu'une action lente. L'ammoniac ne donne pas d'énolate et provoque également le retour à la forme cétonique. Le gaz carbonique semble agir légèrement : après 1 heure de barbotage, le titre en énol, est tombé de moitié.

Les acides chlorhydrique et sulfurique, même à l'état de traces, provoquent instantanément la tautomérisation complète. Enfin, le brome est un cétonisant énergique. En 1 min. à — 5°, on passe de 70 0/0 à 52,3 0/0 et en 5 min. à 41,2 0/0. En 15 min. à 15°, on est ramené à 6,4 0/0, c'est-à-dire à l'énolisation provoquée par l'iodure de butylmagnésium employé pour ces essais.

La deuxième fraction, prise entre 140 et 145°, pèse 10 gr. Elle est constituée surtout par l'acétate de l'énol, mélangé d'énol libre. (Ind. Sap, 328, au lieu de 400.)

Triméthyl-2-3-5-hexénol-4-3.

La troisième fraction pèse 31 gr. et bout à 172°. Elle ne renferme pas d'hydroxyle libre et son indice de saponification a été trouvé

égal à 295, au lieu de 304, calculé pour l'acétate de l'alcool prévu par la théorie.

Celui-ci est obtenu aisément par saponification, sous forme d'un liquide un peu visqueux, bouillant à 163°, en se décomposant partiellement. Il a manifesté une teneur en hydroxyle égale à 94,6 0/0 de la théorie pour le triméthyl-2-3-5hexène-4ol-3.

Préparation des énols à partir de leurs éthers chlorhydriques.

Les éthers chlorhydriques des énols sont connus depuis longtemps et on peut les obtenir par deux procédés essentiels :

1° Fixation d'une molécule d'halogène sur une liaison éthylénique et enlèvement d'une molécule d'acide halogéné;

2° Remplacement de l'atome d'oxygène cétonique ou aldéhydique par Cl^2 au moyen du PCl^5, puis élimination de HCl. Cependant, la chloruration par PCl^5 donne généralement à côté du dichlorure, une quantité plus ou moins importante de chlorure énolique que l'on considérait, jusqu'à ces dernières années, comme dérivant exclusivement du dichlorure, par élimination spontanée de HCl, au cours de la préparation, surtout par élévation de la température.

Mais les recherches de Bourguel (25) ont montré que, pour une partie, au moins, ce chlorure énolique provenait de l'action directe du PCl^5 sur la forme énolique, elle-même.

On pouvait espérer passer de ces éthers chlorhydriques aux énols, eux-mêmes, par les procédés applicables aux éthers halogénés d'alcools, mais les tentatives faites jusqu'à présent n'avaient donné aucun résultat pour les raisons indiquées plus haut. Nous avons pu vaincre cette difficulté en modifiant, comme nous l'avons dit précédemment, les conditions de saponification des éthers-sels énoliques.

Pulégonénol.

Nous avons choisi d'abord cet énol, déjà isolé par Grignard et Savard (*loc. cit.*), en passant par l'énolate magnésien, afin d'avoir un terme de comparaison.

La pulégone utilisée (100 gr.) avait été extraite de la menthe pouliot et présentait les constantes suivantes :

$n_D^{12} = 1,47392 \quad d_{12}^{12} = 0,930$: d'où RM $= 45,90$; calculé 45,82

On l'a traitée par le pentachlorure de phosphore, suivant la méthode de Klages (26), c'est-à-dire en présence d'éther de pétrole, et en chauffant à légère ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On verse alors sur de la glace pilée, on décante, on lave à la soude diluée (10 0/0), puis à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. On a isolé 77 gr. d'un corps bouillant à 88-89°, sous 12 mm., et très sensiblement identique par toutes ses propriétés à celui de Klages. On a trouvé :

$n_D^{12} = 1,49889 \quad d_{12}^{12} = 0,995$ d'où RM $= 50,25$

(25) Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 1629.

(26) Klages, *D. ch. G.*, 1889, p. 2564.

calculé pour la chlorhydrine énolique 50,18. Nous avons étudié la transformation de cette chlorhydrine en éther acétique par les acétates de sodium, de potassium et d'argent.

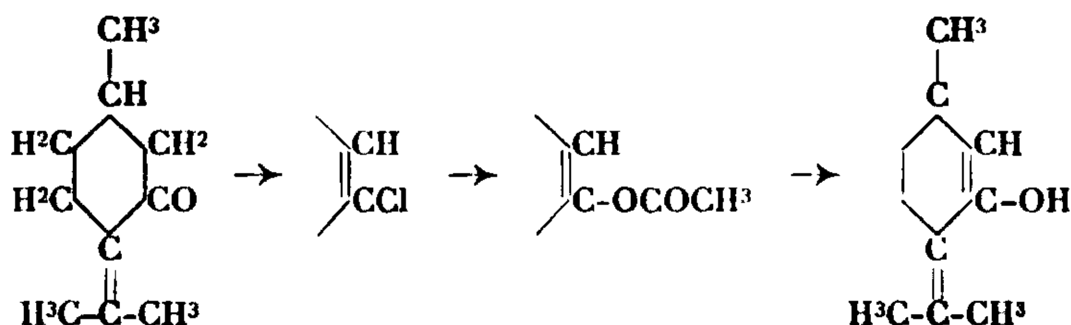
En solution alcoolique bouillante, l'acétate de sodium ne réagit que lentement et incomplètement. C'est l'acétate de potassium fondu qui nous a donné les meilleurs résultats; la réaction est rapide et à peu près complète.

En traitant par l'eau et en soumettant à une seule rectification le liquide décanté, on obtient un liquide incolore, possédant une fine odeur menthée et dont les constantes sont les suivantes :

Eb. 79-81° sous 3 mm.; $n_D^{12} = 1,48115$ $d_{12}^{4} = 0,9130$

d'où RM = 47,38 ; calculé 46,76 ; trouvé 0/0 d'énol = 98,2

C'est donc l'énol pur, dans la limite des erreurs systématiques de notre méthode de dosage. Ses constantes ne diffèrent que très légèrement de celles de Grignard et Savard. Nous avons donc bien réalisé les transformations suivantes :



Le rendement qui a été de 50 0/0 à partir de la pulégone, est un peu inférieur à celui de la méthode magnésienne, mais le résultat n'en est pas moins très satisfaisant.

Acétophénonénol.

Le passage de l'acétophénone à son énol, a été réalisé dans des conditions sensiblement identiques aux précédentes.

Dans le mélange de 1 p. d'acétophénone et 3 p. d'éther de pétrole sec, on introduit la quantité théorique de pentachlorure de phosphore. La réaction s'amorce d'elle-même et entretient une ébullition modérée 6 à 8 heures; on chauffe ensuite légèrement pendant 5 à 6 heures, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. Le traitement s'effectue comme précédemment et aboutit à l'isolement de la chlorhydrine énolique, bouillant à 195°, sous 740 mm. (27).

La transformation de cette chlorhydrine en éther acétique est assez pénible; il a fallu faire bouillir pendant une dizaine d'heures la solution alcoolique (5 p.) d'α-chloro-stilbène (1 p.) et d'acétate de potassium fondu (1,5 p.). On traite par l'eau glacée et on extrait à l'éther. Après distillation au B.-M., des deux solvants, on rectifie le résidu.

(27) Béhal a trouvé 199° à la pression ordinaire, *Bull. Soc. chim* 1888, p. 637.

Une première fraction passe à 194-196°; c'est de la chlorhydrine non transformée. La deuxième fraction passe entre 200 et 210° et il ne nous a pas été possible d'en isoler un produit défini; c'est un mélange de l'énol et de son acétate. Aussi vaut-il mieux soumettre immédiatement cette fraction à une ébullition d'une heure avec de l'eau acidulée par de l'acide oxalique. On sépare ainsi un liquide bouillant à 205°, et donnant un dosage d'hydroxyle de 75 0/0. Les autres caractéristiques ont été accidentellement perdues.

L'acétophénonénol est très instable et sa tautomérisation est complète en 10 heures, environ, dans l'obscurité, et en 5 heures, environ, à la lumière directe. Avec les alcalis et les acides minéraux, la transformation est, pratiquement, instantanée. Le brome a une action moins rapide, sans qu'on puisse cependant obtenir de bons résultats par cette méthode de dosage du mélange céto-énolique. L'acétophénonénol ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, ni d'énolate ammoniacal.

Conclusions générales.

Les recherches précédentes, bien que très incomplètes encore, semblent, cependant, autoriser quelques conclusions :

1° Toutes les cétones, pourvu que leur constitution le permette, sont énolisables, même si elles ne paraissent pas exister, dans les conditions ordinaires, sous la forme d'un équilibre céto-énolique.

La forme énolique peut apparaître dans les cétones, ou l'équilibre céto-énolique être déplacé dans le même sens, sous l'influence de réactifs déterminés.

En particulier, les organo-magnésiens provoquent, d'une manière générale, une énolisation d'importance variable et fixent la forme énolique sous forme d'énolate organo-magnésien mixte;

2° L'importance de cette énolisation varie avec la nature de la cétone et celle du magnésien, ainsi qu'avec la température. Il était connu depuis longtemps que la présence de groupements négatifs favorise l'énolisation, mais les expériences de Grignard et Savard, ainsi que les nôtres, montrent que l'énolisation est possible, en dehors même de toute anomalie.

Cependant, une liaison éthylénique, surtout si elle est conjuguée de la double liaison énolique, paraît favoriser la formation de l'énol.

Mais il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos recherches, d'établir une relation entre la constitution de la cétone et l'aptitude à l'énolisation, d'une part, et, pour les cétones à fonction simple, la stabilité de l'énol, d'autre part;

3° L'action énolisante des organo-magnésiens est, à la fois, sous la dépendance du radical organique et sous celle de l'halogène.

D'une manière générale, et particulièrement pour les énolisations peu intenses, le chlore a une action plus faible que le brome et l'iode. Ces deux halogènes agissent peu différemment, l'avantage étant plutôt pour le brome.

Quant à la nature du radical organique, les magnésiens primaires

ont une action nettement plus faible, en général, que les magnésiens secondaires et surtout tertiaires.

Dans quelques cas spéciaux, comme ceux de la pulégone et de l'isopulégone (Grignard et Savard), ces deux derniers groupes de magnésiens provoquent même une énolisation intégrale;

4° En général, l'énolisation augmente avec la température, mais dans des proportions assez réduites;

5° Les recherches de Grignard avec Savard, puis Blanchon, ont institué une méthode d'isolement des énols, par transformation de l'énolate magnésien en éther-sel, puis hydrolyse de celui-ci, en s'appuyant sur l'observation que ces éthers-sels d'énols sont hydrolysés directement par l'eau, à froid ou à chaud, ou sous l'influence d'agents, comme l'acide oxalique, qui ont plutôt une action stabilisatrice sur l'énol (28);

6° On peut encore arriver aux énols en partant de leurs chlorhydrines. On transforme celles-ci en éthers acétiques, par la méthode classique, à l'acétate de potassium fondu ou à l'acétate d'argent, et on continue comme précédemment.

Cette méthode paraît être pratique, surtout lorsqu'on part d'un hydrocarbure éthylénique, mais quand on possède la cétone elle-même, il sera, sans doute, plus avantageux de passer par la réaction magnésienne;

7° Bien que nous ayons toujours distillé et recueilli nos énols dans des appareils en pyrex, il semble tout à fait exceptionnel que les cétones ordinaires, même éthyléniques, donnent des énols stables.

Dans les conditions ordinaires de purification, l'énol se met à évoluer aussitôt qu'il a été isolé et, en dehors de tout accélérateur, il revient, en un petit nombre d'heures, à l'état normal de la cétone correspondante, avec ou sans équilibre céto-énolique. Nous ne connaissons encore, à cette règle de l'instabilité spontanée, que les deux exceptions observées par Grignard et Savard, celles de la pulégone et de l'isopulégone.

La tautomérisation de tous ces cétols n'est guère retardée par les agents déjà indiqués comme stabilisateurs, quinone, anhydride phtalique, acide oxalique. Mais elle est accélérée par la lumière directe et par de nombreux réactifs. Le carbonate de sodium et, parfois même, le bicarbonate, ainsi que le gaz carbonique, ont une action très nette; il en est de même d'une trace d'un éther-sel de l'énol ou de la cétone correspondante. Les alcalis caustiques et les acides forts cétonisent d'une manière pratiquement instantanée.

L'ammoniac ne paraît pas donner avec les énols à fonction simple, des énolates comme dans le cas où l'acidité est exaltée par le voisinage d'un groupement négatif : il y a simplement tautomérisation très rapide. Enfin le brome, même à basse température, détermine une évolution assez rapide qui est une cause d'erreur appréciable pour la méthode de dosage de K. H. Meyer. Aussi est-il préférable,

(28) C'est en utilisant le principe de cette méthode que Mingasson a récemment (*Bull.* 1929, p. 716) isolé, sans difficulté, l'énol de l'éther acétylacétique.

le plus souvent, d'employer la méthode de A. Job et Relch, au moyen des organo-zinciques.

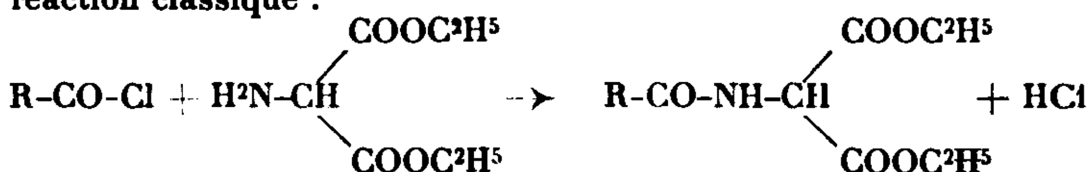
Les recherches précédentes apportent donc une confirmation expérimentale à des faits soupçonnés depuis longtemps déjà. La forme énolique peut, d'une manière générale, soit spontanément, soit sous l'influence de réactifs convenables, coexister à côté de la fonction cétone. Il est donc permis de la faire entrer en ligne dans nos équations chimiques, non comme une simple vue de l'esprit, destinée à faciliter l'interprétation des réactions, mais comme un fait d'expérience dont nous pouvons déduire les conséquences qu'il comporte.

En particulier, dans le cas des réactions magnésiennes, l'étude précédente permet de déterminer dans quelles conditions et dans quelle proportion nous pouvons obtenir, avec les cétones, la formation des alcools tertiaires.

N° 7. — Recherches sur l'éther amino-malonique (suite) (1) **Action des chlorures d'acides sur l'amino-malonate d'éthyle;** par **MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.**

(27.10.1930.)

A. — Nous avons constaté, ainsi qu'on le verra par les expériences qui suivent, que les chlorures d'acides réagissent normalement sur l'amino-malonate d'éthyle en conduisant aux *dérivés acylés à l'azote* correspondants, lesquels prennent naissance conformément à la réaction classique :



$$R\text{-}CO\text{-}Cl + H^2N\text{-}CH\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} \rightarrow R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} + HCl$$

L'acide chlorhydrique mis en liberté dans cette réaction se fixant sur une molécule d'aminomalonate, une moitié de l'amino-éther employé passe ainsi à l'état de chlorhydrate, tandis que l'autre moitié seulement se trouve transformée en dérivé acylé. — Pour éviter cet inconvénient il est nécessaire d'opérer en présence d'un corps qui fixe l'acide chlorhydrique libéré. Nous avons utilisé dans ce but la pyridine et voici le mode opératoire que nous avons le plus généralement adopté : On fait un mélange d'éther aminomalonique (1 M) et de pyridine anhydre (1 M); ce mélange est ensuite dissous dans environ son propre volume d'oxyde d'éthyle anhydre et le tout est refroidi au moyen de glace.

On laisse alors tomber, goutte à goutte, la quantité correspondante de chlorure d'acide (1 M) dissous lui aussi dans de l'éther anhydre. La réaction est très vive et il convient de refroidir continuellement. Quand tout le chlorure a été introduit, on voit se déposer au fond du ballon une masse solide rougeâtre constituée

(1) Voir les mémoires antérieurs dans les précédents *Bulletins*, 1930, t. 47, p. 1282.

par du chlorhydrate de pyridine, qu'après quelques heures de repos on dissout dans un peu d'eau. Cette addition d'eau provoque la formation de deux couches liquides qu'on sépare l'une de l'autre par décantation. On épuise deux ou trois fois à l'oxyde d'éthyle la couche aqueuse et lave à plusieurs reprises les extraits éthérés, d'abord avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 pour enlever toute trace de pyridine, ensuite avec une solution de carbonate de sodium puis avec de l'eau. Finalement le dissolvant est chassé au bain-marie. Le résidu de cette évaporation ne tarde pas à se prendre en masse et il ne reste qu'à le faire cristalliser dans un solvant approprié. Le rendement varie de 60 à 80 0/0 suivant les cas.

Les éthers N-acyl-amino-maloniques ainsi formés sont des corps généralement bien cristallisés et fondant au-dessus de 100° C. — Sous un bon vide ils distillent en se sublimant et se décomposant légèrement. Leurs points d'ébullition respectifs sont très voisins les uns des autres.

A l'exception du formyl-amino-malonate d'éthyle obtenu par Conrad et Schulze (2) dans l'action directe de l'acide formique sur l'éther amino-malonique, aucun d'eux n'était encore connu.

Ils sont aisément transformables en les *diamides* correspondants sous l'influence de l'ammoniaque. Il suffit pour cela de les traiter par un grand excès d'une solution aqueuse d'ammoniaque sursaturée de gaz NH^3 à la température de 0° C et d'agiter vigoureusement jusqu'à l'apparition d'un abondant précipité constitué par le corps désiré.

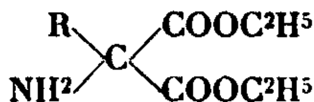
La réaction s'effectue conformément à l'équation :



$$\text{R-CO-NH-CH=(COOC}^2\text{H}^5)^2 + 2\text{NH}^3 \rightarrow \text{R-CO-NH-CH=(CO-NH}^2)^2 + 2\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$$

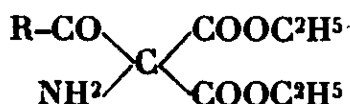
Ainsi qu'il était à prévoir ces produits sont en tous points identiques à ceux qu'on obtient en faisant agir, en milieu pyridique, un chlorure d'acide sur le diamide amino-malonique : $NH^2\text{-}CH{=}(CO\text{-}NH^2)^2$.

B. — L'amino-malonate d'éthyle possédant encore, sur l'atome de carbone central, un atome d'hydrogène mobile susceptible d'être remplacé par un atome de sodium et les iodures ou bromures alcooliques RX réagissant sur le dérivé ainsi formé pour fournir des composés alcoyl-amino-maloniques du type :

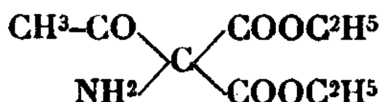


dont nous avons décrit plusieurs termes dans un mémoire antérieur, nous nous sommes demandés si, en soumettant le même dérivé sodé de l'éther amino-malonique à l'action d'un *chlorure d'acide* : R-COCl, nous ne fixerions pas, partiellement du moins, le radical acylé sur l'atome de carbone central ce qui devait conduire à des éthers qui auraient été à la fois α-aminés et β-cétoniques, du type:

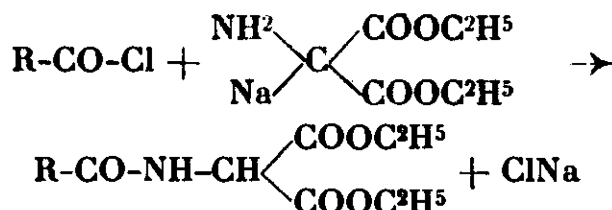
(2) Conrad et Schulz, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 729.



L'existence de pareils corps paraissait possible étant donné qu'en réduisant l'éther isonitroso-acétyl-acétique par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique Gabriel et Posner (3) ont préparé à l'état de chlorhydrate l'éther α-amino-α-acétyl-acétique :



Mais, contrairement à toute prévision, nous avons constaté que *lorsqu'on traite par un chlorure d'acide quelconque le dérivé sodé de l'éther amino-malonique* — même préparé au sein de l'éther anhydre — *la réaction porte toujours exclusivement sur le groupement aminé* conformément au schéma :



Le produit auquel on aboutit est en effet absolument identique à celui que donne la condensation directe du même chlorure d'acide sur l'éther amino-malonique lui-même, en présence ou non de pyridine.

Notons d'ailleurs que les rendements fournis par la mise en œuvre du dérivé sodé sont excellents et que pour préparer les dérivés N-acylés de l'amino-malonate on peut aussi bien employer cette technique que celle qui consiste à utiliser la pyridine pour fixer le chlore.

C. — Devant ce résultat nous avons supposé qu'on arriverait peut être à fixer le radical acylé non pas sur l'azote, mais bien sur l'atome de carbone central en faisant intervenir non plus un chlorure d'acide R-CO.Cl mais un *cyanure d'acyle* (4) R-CO-CN dans lequel on pouvait estimer que le groupement -CN présenterait plus d'affinité pour l'atome de sodium que pour le groupement aminé.

Mais là encore l'expérience prouva que notre hypothèse était mal fondée et lorsque nous avons, par exemple, traité — au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre — le sod-amino-malonate d'éthyle par du cyanure d'acétyle CH^3-CO-CN, nous avons encore exclusivement obtenu, comme à partir du chlorure d'acétyle, le dérivé *acylé à l'azote*. La seule différence à signaler est que la manipulation est

(3) Gabriel et Posner, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1141.

(4) Les cyanures d'acyle, peu connus jusqu'alors, sont maintenant facilement accessibles par le procédé Tchélinzeff et W. Schmidt (*D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 2210. Ext. *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **48**, p. 63), procédé qui consiste, comme l'on sait à faire agir les bromures d'acide non pas sur le cyanure d'argent, mais tout simplement sur le cyanure cuivreux $(CN)^2Cu^2$.

beaucoup plus pénible et que le rendement est beaucoup plus mauvais.

D. — Les essais précédents indiquant que la présence du groupement aminé *libre* rendait impossible la fixation d'un radical acide sur l'atome de carbone central, il était logique de penser qu'on atteindrait peut-être quand même le but visé en faisant agir les chlorures d'acides sur le dérivé sodé d'un éther amino-malonique dont on aurait au préalable « bloqué » la fonction amine.

La première idée qui nous vint à l'esprit fut de partir du N-formyl-amino-malonate d'éthyle $H-CO-NH-CH : (COOC^2H^5)^2$ corps facilement accessible ainsi que nous l'avons rappelé précédemment.

Mais une autre difficulté surgit alors et nous eûmes le regret de constater que ni l'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique, ni celle de sodium en fils au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre, ne permettent de préparer le dérivé sodé de ce composé formylé. Dans le second de ces deux cas l'attaque commence bien assez vivement au début, mais se ralentit dès que le fil de sodium se recouvre d'une couche de dérivé sodé et comme ce dernier n'est pas pulvérulent mais visqueux on n'arrive pas à l'éloigner du métal qu'il protège à la façon d'un vernis.

En essayant de bloquer la fonction amine non plus avec un chlorure d'acide mais avec un aldéhyde, le formol par exemple, on se heurte également au même écueil en ce qui concerne la préparation du dérivé sodé qui apparaît ainsi comme pratiquement irréalisable.

E. — Nous résumerons donc ce que nous venons d'exposer dans le présent mémoire en disant que l'obtention des *dérivés acylés à l'azote* est des plus faciles par action des chlorures d'acide sur l'amino-malonate d'éthyle, libre ou sodé, mais que, par contre, l'addition des radicaux acides sur l'atome de carbone central paraît impossible et que le fait d'avoir préalablement fixé un radical acide ou aldéhydique sur le groupement aminé semble entraîner la disparition de la mobilité de l'atome d'hydrogène encore lié à l'atome de carbone central.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale.)

N° 8. — Sur quelques dérivés N. acylés de l'amino-malonate d'éthyle, par M. V. CERCHEZ.

(27.10.1930.)

Voici quelques-uns des composés acylés à l'azote que nous avons obtenus par application des modes opératoires décrits dans le précédent mémoire :

1° N-*acétyl-amino-malonate d'éthyle :*



$CH^3-CO-NH-CH : (COOC^2H^5)^2.$

Ce composé se prépare avec des rendements quantitatifs par action du chlorure d'acétyle (1 M) sur l'éther amino-malonique (1 M) préalablement sodé au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre.

Il prend également naissance, mais dans de moins bonnes

conditions, par action du cyanure d'acétyle sur le même dérivé sodé.

Comme il est très peu soluble, aussi bien dans l'oxyde d'éthyle que dans l'eau, il n'y a qu'à l'essorer et à le faire cristalliser dans l'alcool absolu bouillant d'où il se dépose par refroidissement en cristaux grenus qui fondent à 95° (1), sont peu solubles dans l'eau même à chaud, très peu solubles dans l'éther et insolubles dans le pétrole eb.60-80. — Il bout vers 185° sous 20 mm. en se sublimant et en se décomposant légèrement.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 49,57 ; H, 7,09 ; N, 6,70. — Calculé pour $C^9H^{15}O^5N$: C 0/0, 49,8 ; H, 6,9 ; N, 6,46.

2° N-*Isobutyryl-amino-malonate d'éthyle :*
$(CH^3)^2$=CH-CO-NH-CH : $(COOC^2H^5)^2$.

Cet éther s'obtient par action du chlorure d'isobutyryle, soit directement sur l'éther aminé en présence de pyridine, soit sur le sodamino-malonate d'éthyle préparé au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre. Il se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 74°, extrêmement solubles dans l'alcool absolu, très solubles dans le benzène, assez solubles dans l'éther, peu solubles dans le pétrole 60°-80° ainsi que dans l'eau chaude.

Analyse. — Trouvé C 0/0, 53,79 ; H, 7,92 ; N, 5,96. — Calculé pour $C^{11}H^{19}O^5N$: C 0/0, 53,9 ; H, 7,77 ; N, 5,7.

3° N-*Iso-valérylamino-malonate d'éthyle :*
$(CH^3)^2$=CH-CH^2-CO-NH-CH : $(COOC^2H^5)^2$.

Le produit brut qu'on obtient par action du chlorure d'isovaléryle sur l'éther amino-malonique restant huileux nous l'avons purifié par distillation dans le vide. Il passe vers 185-190 sous 17 mm. et ne tarde pas à se prendre en une masse qui fond à 49° et qui est très soluble dans tous les dissolvants organiques mais insoluble dans l'eau. Nous n'avons pu réussir à le faire cristalliser convenablement.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 55,66 ; H, 8,40 ; N, 5,89. — Calculé pour $C^{12}H^{21}O^5N$: C 0/0, 55,59 ; H, 8,10 ; N, 5,98.

Par agitation prolongée de cet éther N-acylé avec une solution aqueuse très concentrée d'ammoniaque, on le transforme en le *diamide correspondant* (I) $(CH^3)^2$=CH-CH^2-CO-NH-CH : $(CO NH^2)^2$ qui est insoluble dans le pétrole 60-80° mais qui se dissout à chaud dans l'alcool absolu ainsi que dans l'eau. Il se dépose dans l'eau bouillante en paillettes fondant vers 250° et il est absolument identique au corps (II) que l'on obtient par action du chlorure d'isovaléryle en milieu pyridique sur l'amino-malonamide NH^2-CH : $(CO NH^2)^2$.

Analyses. — *Corps* I : Trouvé : C 0/0, 47,52 ; H, 7,70 ; N, 21,11. — *Corps* II : Trouvé : C 0/0, 47,60 ; H, 7,75 ; N, 20,62. — Calculé pour $C^8H^{15}O^3N^3$: C 0/0, 47,7 ; H, 7,5 ; N, 20,9.

(1) Tous les points de fusion indiqués ont été déterminés sur le bain de mercure et sont relatifs au P. F. « instantané ».

4° N-*Pélargonyl-amino-malonate d'éthyle* :
$CH^3-(CH^2)^7-CO-NH-CH : (COOC^2H^5)^2$.

Obtenu à partir du chlorure de pélargonyle et de l'éther amino-malonique, en présence de pyridine se dépose par refroidissement du pétrole 60°-80° en longues aiguilles feutrées fondant à 66°, très solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C0/0, 60,53; H, 9,09; N, 4,82. — Calculé pour $C^{16}H^{29}O^5N$, C 0/0, 60,59; H, 9,20; N, 4,44.

Sous l'action d'une solution aqueuse très concentrée d'ammoniaque ce corps est transformé en le *diamide correspondant* $CH^3-(CH^2)^7-CO-NH-CH : (CO\,NH^2)^2$ qui se dépose par refroidissement de l'alcool absolu bouillant en fines aiguilles fondant à 229°-230° et qui sont insolubles dans l'oxyde d'éthyle ainsi que dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 55,91; H, 8,96; N, 16,03. — Calculé pour $C^{12}H^{23}O^3N^3$, C 0/0, 56,03; H, 8,94; N, 16,30.

5° N-*Benzoyl-amino-malonate d'éthyle* :
$C^6H^5-CO-NH-CH : (COOC^2H^5)^2$.

Préparé par action du chlorure de benzoyle sur l'amino-malonate d'éthyle en présence de pyridine, il se présente sous l'aspect d'aiguilles fondant à 61° après cristallisation par évaporation lente du pétrole 60°-80° ou elles sont peu solubles, alors qu'elles se dissolvent plus facilement dans l'oxyde d'éthyle et encore mieux dans l'alcool. Elles sont insolubles dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 60,00; H, 6,30; N, 5,21. — Calculé pour $C^{14}H^{17}O^5N$: C 0/0, 60,2; H, 6,1; N, 5,0.

N° 9. — Action du phosgène sur l'amino-malonate d'éthyle et obtention ultérieure des acides carbamido-diacétique et hydantoïne-3-acétique; par MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.

(27.10.1930.)

Parmi les chlorures d'acides que l'on pouvait faire agir sur l'éther amino-malonique, le phosgène $COCl^2$ nous a paru particulièrement intéressant.

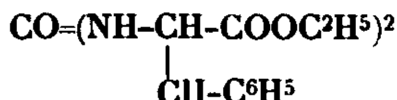
Son action sur les éthers aminés a été étudiée pour la première fois par Emil Fischer (1) qui en traitant l'amino-acétate d'éthyle $NH^2-CH^2-COOC^2H^5$ — dissous lui-même dans du benzène et bien refroidi par de la glace — par une solution toluènique de phosgène obtint ainsi le carbamido-diacétate d'éthyle $CO : (NH-CH^2-COOC^2H^5)^2$ qui se présente sous la forme de belles aiguilles fondant à 147° assez facilement soluble à chaud dans l'alcool ou dans l'eau.

Fischer remarqua que ce diéther se dissout rapidement à chaud dans les alcalis très dilués et que si alors on neutralise exactement la solution et qu'on la concentre ensuite il y a précipitation d'un

(1) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 433.

composé cristallisé constitué « probablement », dit l'auteur, par le diacide correspondant ou acide carbamido-diacétique mais cette transformation ne fut pas étudiée davantage.

En 1927, Wessely et John (2), par combinaison du phosgène avec l'α-aminophénylpropionate d'éthyle, obtinrent la carbonylbis-phényl-alanine :



$$CO{=}(NH{-}\underset{\displaystyle CH{-}C^6H^5}{\underset{|}{C}H}{-}COOC^2H^5)^2$$

sous la forme d'un mélange des deux isomères inactifs, ce qui se conçoit aisément par suite de la présence dans la molécule de deux atomes de carbones asymétriques. Ce mélange présente un point de fusion variant entre 112°-129. Wessely et John n'arrivèrent pas à séparer par cristallisations fractionnées les deux composants de ce mélange et se contentèrent d'employer tel quel le produit brut pour le soumettre à toute une série de tranformations.

Enfin en 1928, Gränacher et Wolff (3) reprirent l'étude de la stéréochimie des acides carbonyl-bisaminés.

A partir du phosgène et de l'α-amino-propionate d'éthyle ils isolèrent deux produits ayant l'un et l'autre la même composition centésimale correspondant à la formule :



$$CO{=}[NH{-}CH(CH^3){-}COOC^2H^5]^2$$

mais fondant respectivement le premier à 85° et le second à 153°.

Les mêmes auteurs ont en outre signalé qu'une isomérie du même genre existait dans les produits de transformation de ces deux corps.

Pour faire réagir le phosgène sur l'aminomalonate d'éthyle (4) nous avons adopté une technique semblable à celle qui nous avait donné entière satisfaction dans l'action des chlorures d'acides sur le même éther et qui consiste à opérer en présence de pyridine pour fixer l'acide chlorhydrique mis en liberté dans la réaction.

Le mélange d'amino-malonate d'éthyle (1 M) et de pyridine anhydre (2.5 M au lieu de 2 M), dissous dans quatre ou cinq fois son poids d'oxyde d'éthyle, est introduit dans un ballon à deux cols. Par l'un des cols pénètre un dispositif d'agitation qu'on peut mettre en mouvement à l'aide d'une turbine à eau; au second col, on adapte un réfrigérant à reflux dont la partie inférieure est munie d'un ajutage servant à fixer l'ampoule à robinet qui contiendra la solution de phosgène.

Il est indispensable, pour éviter le dégagement des vapeurs toxiques, que l'appareil soit aussi étanche que possible; l'agitateur doit par conséquent être muni d'un joint au mercure. D'autre part, l'ampoule à robinet est fermée par un bouchon traversé par un tube capillaire et le réfrigérant est surmonté d'un tube contenant des pastilles de potasse caustique.

Toutes ces précautions étant prises, on pèse la quantité voulue de

(2) Wessely et John : *Zeit. Phys. Chem.*, 1927, t 170, p. 167.
(3) Granacher et Wolff, *Helv. Chim. Acta*, 1928, fasc. prem. p. 173.
(4) R. Locquin et V. Cerchez, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1360.

solution toluénique à 20 0/0 de phosgène (5) correspondant au poids de l'éther aminomalonique mis en œuvre (en la circonstance 1/2 mol. de $COCl^2$ pour 1 mol. d'éther aminé) et en agitant énergiquement on la laisse tomber goutte à goutte par l'ampoule à robinet dans la solution pyridique de l'amino-éther.

La chaleur dégagée dans cette réaction est tout à fait négligeable et ne suffit même pas à maintenir l'oxyde d'éthyle en ébullition.

Bientôt apparaît un trouble, puis un volumineux dépôt blanc qui augmente pendant toute la durée de l'opération.

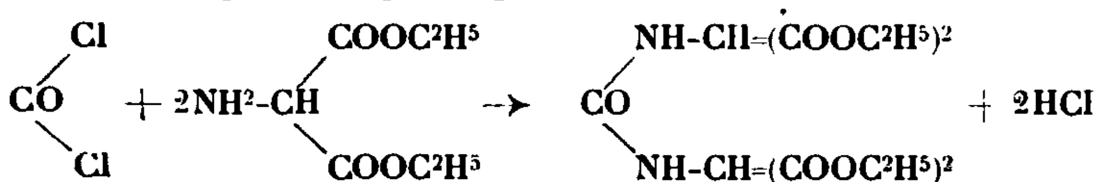
Quand tout le phosgène est introduit on continue à agiter encore pendant une demi-heure environ. On ajoute alors de l'eau pour dissoudre le sel de pyridine qui représente une partie du dépôt solide, l'autre partie étant constituée par l'*éther carbamidodimalonique* formé $CO : [NH-CH : (COOC^2H^5)^2]^2$. Ce dernier étant insoluble, aussi bien dans l'eau que dans l'oxyde d'éthyle, il ne reste qu'à l'essorer. On le lave avec un peu d'eau pour enlever les dernières traces de chlorhydrate de pyridine et on le laisse sécher à l'air, sur du papier filtre, jusqu'à disparition complète de l'odeur pyridique ce qui nécessite environ deux ou trois jours.

Cristallisé dans l'alcool ordinaire, l'éther carbamido-N-N'-dimalonique se présente sous l'aspect de petites aiguilles fondant à 167°, insolubles dans l'eau et dans l'éther, très peu dans l'alcool à froid, assez solubles dans l'alcool bouillant d'ou elles reprécipitent par refroidissement.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 47,88; H 0/0, 6,38; N 0/0, 7,59. — Calculé pour $C^{15}H^{24}O^{9}N^{2}$: C 0/0, 47,82; H 0/0, 6,38; N 0/0, 7,40.

Le rendement, dans une opération conduite comme il vient d'être dit, peut atteindre 80 0/0 de la théorie avec une solution de phosgène qui n'est pas altérée.

La réaction entre le phosgène et l'aminomalonate d'éthyle peut donc être représentée par l'équation :



Si, dans cette préparation, on ne fait pas appel à la pyridine pour éliminer l'acide chlorhydrique, l'éther carbamidodimalonique obtenu se trouve mélangé au chlorhydrate de l'aminomalonate d'éthyle

(5) Dans toutes nos expériences nous nous sommes servis d'une solution de phosgène dans le toluène, solution qu'on trouve ordinairement dans le commerce avec l'indication d'une teneur de 20 0/0 en phosgène. Cette indication peut être exacte pour une solution fraîchement préparée, mais ne l'est pas au bout d'un certain temps par suite des altérations qui se produisent; aussi, le rendement en éther carbamidodimalonique devient de plus en plus faible au fur et à mesure qu'une même solution toluénique de phosgène devient plus ancienne. Pour remédier à cet inconvénient il faut augmenter les proportions de solution toluénique et de pyridine et trouver par tâtonements quelles sont les quantités optima à adopter.

formé en même temps et qu'il faut éliminer par des cristallisations répétées dans l'alcool ordinaire, ce qui complique l'opération. Le chlorhydrate d'aminomalonate retiré de cette manière est très pur, mais si on ne prend pas des précautions spéciales pour le soustraire à l'actiou de l'humidité de l'air, il s'altère complètement au bout de quelques jours.

Nous avons en outre constaté qu'en faisant réagir le phosgène sur l'éther amino-malonique sodé, les rendements sont loin d'atteindre ceux que fournit la même condensation de l'amino-éther lui-même en présence de pyridine.

En tenant compte de ces diverses constatations, la technique que nous venons de décrire ci-dessus est évidemment la plus recommandable, et grâce à elle, nous avons pu préparer l'éther carbamido-malonique en quantités suffisantes pour pouvoir entreprendre l'étude de ce corps.

Parmi ses propriétés, il en est une qui mérite une mention spéciale : c'est la façon dont il se comporte vis-à-vis des agents saponifiants, car les résultats sont différents suivant la nature de l'agent de saponification mis en œuvre.

En effet *en milieu basique*, par exemple sous l'action d'une solution aqueuse de soude caustique, l'éther carbamido-dimalonique conduit normalement, par perte d'alcool et de gaz carbonique, à un *diacide* en $C^5H^8O^5N^2$ qui n'est autre que l'*acide carbamido-diacétique* : $CO=(NH-CH^2-COOH)^2$ formé conformément à l'équation :

$$CO\begin{cases}NH-CH=(COOC^2H^5)^2\\NH-CH=(COOC^2H^5)^2\end{cases} + 4H^2O \rightarrow$$

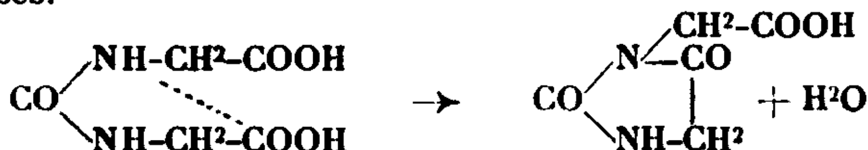
$$CO\begin{cases}NH-CH^2-COOH\\NH-CH^2-COOH\end{cases} + 4C^2H^5OH + 2CO^2$$

Ce diacide, entrevu par E. Fischer (*loc. cit.*) et décrit plus tard par différents auteurs, entre autres par Wessely et John (*loc. cit.*), fond instantanément au-dessus de 230° avec un abondant dégagement gazeux, mais commence à se ramollir vers 208° quand on le chauffe lentement sur le bain de mercure ou sur le bloc Maquenne.

Par contre, quand on réalise *en milieu acide* la saponification de l'éther carbamido-dimalonique — par exemple en faisant bouillir ce dernier avec une solution d'acide chlorhydrique — on obtient, avec un rendement à peu près théorique, *un monoacide* en $C^5H^6O^4N^2$ c'est-à-dire contenant une molécule d'eau en moins que l'acide carbamido-diacétique. Ce mono-acide en $C^5H^6O^4N^2$ fond nettement à 196°. Par sa composition centésimale et ses propriétés il correspond rigoureusement à l'*acide hydantoïne-3-acétique* :

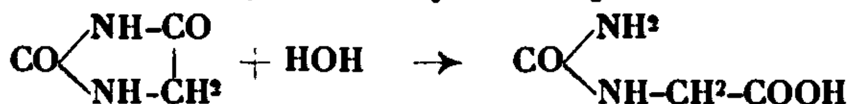
$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH^2-COOH \\ \quad\quad N\!-\!CO \\ \quad\;\; 3 \quad\quad 4 \\ CO\;\; 2 \quad\quad | \\ \quad\;\; 1 \quad\quad 5 \\ \quad\quad NH-CH^2 \end{array}$$

corps bien connu, déjà décrit par plusieurs auteurs (6) et dont la naissance dans le cas présent s'explique aisément par une cyclisation de l'acide carbamido-diacétique préalablement formé, cyclisation que favorise la position 1-5 des groupements -COOH et -NH- intéressés.



On pouvait s'attendre à ce résultat étant donné que, d'après les observations de Wessely et John (*loc. cit.*), il suffit de chauffer pendant quelques instants l'acide carbamido diacétique avec une solution même très étendue d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique pour le transformer intégralement en acide hydantoïne-3-acétique.

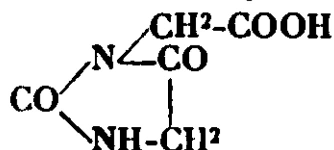
D'un autre côté, il n'est pas non plus surprenant que, lors de la saponification *en milieu alcalin* de l'éther carbamido-dimalonique, la réaction s'arrête à la formation de l'acide carbamido-diacétique. Dès 1864 en effet, A. v. Baeyer (7) a signalé que, sous l'influence de l'eau de baryte à l'ébullition, l'hydantoïne se transforme, par ouverture de la chaîne, en acide hydantoïnique :



Depuis cette époque plusieurs auteurs ont constaté que c'est là une des propriétés du cycle hydantoïnique de s'ouvrir aisément sous l'influence des alcalis. Ce cycle n'a donc aucune chance de prendre naissance dans des conditions qui tendraient précisément à le rompre.

En résumé, de nos observations et de nos expériences découlent les conclusions suivantes :

L'action du phosgène en présence de pyridine sur l'aminomalonate d'éthyle fournit, avec un rendement de 80 0/0 de la théorie, le carbamido-dimalonate d'éthyle $CO : [NH-CH : (COOC^2H^5)^2]^2$ lequel, saponifié par les agents alcalins, conduit normalement à l'acide carbamido diacétique $CO : (NH-CH^2-COOH)^2$ alors que, saponifié par ébullition avec les acides dilués, il conduit, avec un rendement très satisfaisant, à l'acide hydantoïne-3-acétique :



dont c'est actuellement le procédé le plus pratique de préparation.

On trouvera dans le mémoire suivant les détails expérimentaux voulus sur cette saponification.

(6) Johnson et Renfrew, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 240 ; Wessely et John, (*loc. cit.*) ; Granacher et Landolt, *Helv. chim. Acta*, 1927, t. 10, p. 799 à 815.

(7) A. von Baeyer, *Ann. Chem.*, 1864, t. 130, p. 129.

N° 10. — Sur la saponification de l'éther carbamidodimalonique et la préparation des acides carbamidodiacétique et hydantoïne 3-acétique; par M. V. CERCHEZ.

(27.10.1930.)

Comme suite aux généralités exposées dans le mémoire qui précède, on trouvera ci-dessous la description des modes opératoires que nous avons employés pour saponifier le carbamido-dimalonate d'éthyle CO : [NH-CH : $(COOC^2H^5)^2]^2$.

I. *Saponification par la soude.* — L'éther carbamido-dimalonique $\left(\frac{1}{100}\right.$ M. soit $3^{gr},7\left.\right)$ additionné de la quantité calculée (40^{cc3}) de soude aqueuse normale (1mol. gr. par litre) est introduit dans un ballon et chauffé au bain-marie pendant une heure.

On neutralise ensuite exactement, en ajoutant au mélange $40^{cc},3$ d'acide chlorhydrique (1) normal, et on évapore à sec dans le vide.

Le résidu est épuisé avec beaucoup d'alcool absolu bouillant dans le but de séparer l'acide désiré du chlorure de sodium formé. Les extraits alcooliques sont ensuite réunis et l'alcool évaporé dans le vide.

Le résidu est enfin repris par la quantité d'eau chaude strictement nécessaire pour obtenir une dissolution complète; on filtre et on abandonne au refroidissement qui provoque un dépôt de belles aiguilles fondant instantanément, avec un abondant dégagement gazeux, au-dessus de 230° mais commençant à fondre vers 208° quand on les chauffe lentement sur le bain de mercure. Elles sont peu solubles dans l'eau, encore moins dans les alcools méthylique ou éthylique ainsi que dans l'acide acétique ou l'acétone. Leur solution aqueuse donne immédiatement un précipité blanc avec les sels de baryum ou de plomb, ce que ne font pas les solutions d'acide hydantoïne acétique.

Ainsi que l'indique les chiffres analytiques ci-dessous le corps obtenu possède deux fonctions acides et n'est autre chose que l'acide carbamido diacétique : CO=$(NH-CH^2-COOH)^2$ lequel ainsi que nous l'avons rappelé a déjà été décrit par divers auteurs.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 34,19; H, 4,62; N, 15,9. — Calculé pour $C^5H^8O^5N^2$: C 0/0, 34,11; H, 4,5; N, 15,9. — Rendement : 50 0/0 de la théorie.

Si pour neutraliser la soude on introduit un excès, même léger, d'acide chlorhydrique, les épuisements à l'alcool absolu du résidu obtenu après évaporation, fournissent l'éther carbamidodiacétique et non pas l'acide lui-même, car ce dernier s'éthérifie avec une extrême facilité. Pour réaliser spécialement cette éthérification tout en évitant la fermeture de la chaîne, il convient — ainsi que l'a fait E. Fischer dans des circonstances analogues — de ne chauffer l'acide que pendant quelques instants au B.-M. avec 10 fois son

(1) Dans toutes les opérations de ce genre nous avons utilisé de préférence l'acide chlorhydrique et non pas l'acide sulfurique, ce dernier provoquant toujours un peu de carbonisation lorsqu'on effectue la concentration du liquide.

poids d'alcool absolu contenant *une trace* de gaz chlorhydrique. Dès que la dissolution est achevée, on chasse dans le vide une partie de l'alcool et laisse refroidir pour provoquer la cristallisation de l'éther carbamidodiacétique formé.

Le *carbamidodiacétate d'éthyle* $CO=(NH-CH^2-COOC^2H^5)^2$, déjà décrit par E. Fischer ainsi que par Grânacher et Landolt (*loc. cit.*), se présente sous la forme d'aiguilles fondant à 147°, solubles dans l'eau ainsi que dans l'alcool ou dans l'éther acétique bonillant, moins solubles dans l'oxyde d'éthyle et encore moins dans l'oxyde mixte de méthyle et d'isoamyle ou dans la ligroïne. Son meilleur dissolvant pour la cristallisation est le mélange à parties égales d'alcool absolu et de pétrole 60-80°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 46,52; H 0/0, 7,24; N 0/0, 12,16. — Calculé pour $C^9H^{16}O^5N$: C 0/0, 46,55; H 0/0, 6,94; N 0/0, 12,17.

II. *Saponification par l'acide chlorhydrique; Préparation de l'acide hydantoïne-3-acétique.* — L'éther carbamido dimalonique — tel qu'il est obtenu après séchage à l'air du produit brut de la réaction du phosgène sur l'amino-malonate d'éthyle — est additionné de 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 10 0/0 ($d = 1,015$ environ) et le tout est maintenu à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Au bout d'un certain temps la dissolution commence et augmente progressivement en même temps qu'il se produit un abondant dégagement gazeux. On chauffe jusqu'à dissolution totale, ce qui nécessite 3 ou 4 heures. On verse alors le contenu du ballon dans une grande capsule et on l'évapore à petit volume au bain-marie. La solution concentrée est ensuite portée à sec dans le vide pour éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique, le résidu repris à chaud par la quantité strictement nécessaire d'eau pour le dissoudre et la solution ainsi obtenue filtrée. Par refroidissement on obtient un abondant dépôt cristallin en petites tablettes présentant un caractère nettement acide.

Par un traitement convenable des eaux mères on retire successivement un ou deux dépôts identiques au premier. Le produit ainsi préparé est soluble dans l'acétone, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool à ébullition, peu soluble dans l'éther acétique, pratiquement insoluble dans l'oxyde d'éthyle. — Après une cristallisation dans l'alcool absolu, il fond nettement à 194-195°, mais conserve encore une légère coloration jaune. Pour l'avoir tout à fait incolore, il faut le décolorer avec du noir végétal (charbon de peuplier) et le faire recristalliser ensuite dans l'eau; il fond alors à 196°.

Ainsi qu'en témoignent les chiffres analytiques suivants : trouvé 0/0, C = 38,08; H = 3,75; N = 17.56 on a affaire à un corps possédant la composition de l'acide carbamido-diacétique *moins une molécule d'eau.* Calculé pour l'acide carbamido-diacétique $C^5H^8O^5N^2$ C 0/0 = 34,1 ; H 0/0 = 4,5; N 0/0 = 15,5. Calculé pour l'acide carbamido-diacétique moins une mol. d'eau $C^5H^6O^4N^2$: C 0/0 = 37,97 ; H 0/0 = 3,70; N 0/0 = 17,72.

D'autre part, nous avons constaté que pour neutraliser 0gr,1068 du corps en question il faut employer 6cc3,8 de soude NaOH décinormale en présence de phénolphtaléïne alors que théoriquement il en

faudrait 6cc3,7 pour neutraliser la même quantité d'un monoacide de poids moléculaire égal à 158, valeur à laquelle correspond la formule brute $C^5H^6O^4N^2$ fournie par l'analyse centésimale.

On se trouve donc bien en présence d'un monoacide repondant à cette dernière formule qui est précisément celle de *l'acide hydantoïne-3-acétique* dout le composé sus visé possède d'ailleurs toutes les propriétés.

Etant donné que par action du phosgène sur l'éther amino-malonique on obtient le carbamido-dimalonate d'étbyle avec un rendement de 80 0/0 de la théorie et que d'autre part la saponification chlorhydrique de ce tétra-éther fournit presqu'intégralement l'acide hydantoïne-3-acétique, on voit qu'on dispose ainsi d'un excellent procédé — le meilleur actuellement connu — pour préparer ce dernier acide dont nous avons pu, de cette manière, nous procurer une quantité suffisante en vue d'effectuer des recherches qui seront décrites ultérieurement.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 11. — Action du fer et du nickel sur les sels alcalins ; par L. HACKSPILL et H. J. PINCK.

(8.11.1930.)

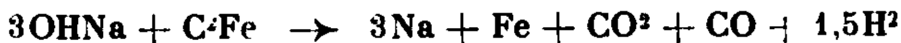
Le potassium fut isolé par H. Davy. Tous les chimistes connaissent dans ses détails cette magnifique expérience, origine de l'électrométallurgie. En 1807 le seul générateur de courant électrique était la pile à plaques de cuivre et de zinc plongeant dans l'acide sulfurique dilué. Davy avait dû employer une batterie de 250 éléments pour réaliser l'électrolyse de la potasse et obtenir quelques globules de métal. Peu de laboratoires disposant d'un semblable luxe d'appareils, l'étude complète des métaux alcalins ne pouvait être entreprise qu'après la mise au point d'une préparation plus accessible au commun des chimistes.

Cette préparation fut indiquée par Gay-Lussac et Thénard dès 1808 (1) ; elle consistait à déplacer à haute température le potassium par le fer.



$$3Fe + 4OHK \rightarrow O^4Fe^3 + 4K + 2H^2$$

On sait comment Curaudau (3) lui substitua la réduction des carbonates alcalins par le charbon et comment Sainte-Claire Deville industrialisa ce dernier procédé. Près d'un siècle après les travaux de Gay-Lussac et Thénard, en 1886, Castner (4) mettait au point la réduction de la soude par le fer fortement carburé.



$$3OHNa + C^2Fe \rightarrow 3Na + Fe + CO^2 + CO + 1{,}5H^2$$

Aujourd'hui on prépare le sodium par électrolyse de la soude ou du chlorure de sodium en fusion, bien que l'emploi du vide qui s'est généralisé, aussi bien dans l'industrie qu'au laboratoire, ait donné naissance à tout un groupe de préparations ayant pour base le traitement de sels alcalins par divers réducteurs : aluminium (5), fer (6), carbure de calcium (7), etc.

Dans le présent mémoire, nous ne nous occuperons que de l'action du fer et du nickel sur les hydrates et sur les sels des cinq métaux alcalins.

Parmi ceux-ci, le lithium se place à part en raison de ses analogies avec les métaux alcalino-terreux. En ce qui concerne les métaux alcalins rares (caesium et rubidium) nous avons limité nos essais à quelques sels, l'analogie complète des résultats avec ceux obtenus pour le potassium nous permettant de généraliser la similitude.

I. *Considérations générales et dispositifs expérimentaux.*

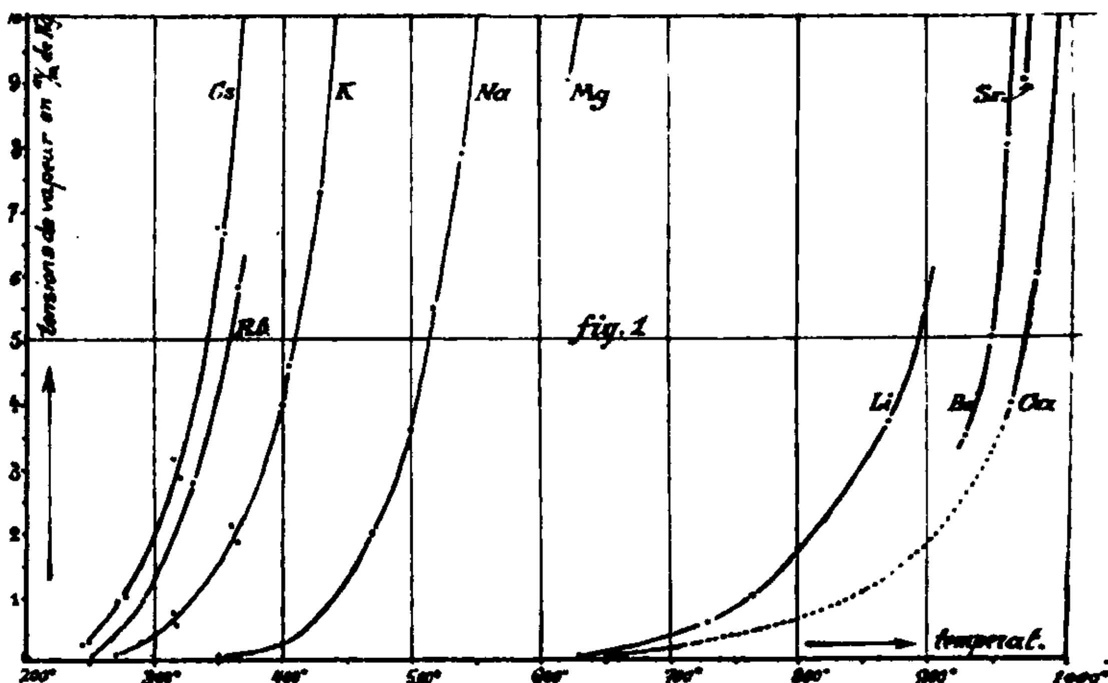
1° *Le vide.* — Dans toute étude concernant les métaux alcalins l'emploi du vide est d'une importance capitale. Il permet de recueillir des métaux purs, obtenus dans des réactions qui se font à des températures plus basses et d'une façon plus complète qu'à pression ordinaire.

Pour montrer la formation de sodium ou de potassium, beaucoup d'expérimentateurs se sont contenté de constater la combustion, avec leurs flammes caractéristiques, de vapeurs métalliques. D'autres, travaillant dans un courant de gaz inerte, condensaient des globules de métaux alcalins dans les parties froides de l'appareil et les recueillaient dans de l'huile de naphte. Le métal préparé dans le vide est *exempt d'impuretés* et n'est pas oxydé ; les moindres traces peuvent être caractérisées nettemeut. On arrive à l'isoler même lorsqu'il est mis en liberté en même temps que de l'oxygène, de l'oxyde de carbone ou d'autres gaz se combinant aux métaux alcalins. Il suffit alors d'employer une pompe à vide de grand débit ou de faire des essais avec peu de substance, pour pouvoir maintenir un bon vide malgré le dégagement gazeux.

Les réactions se font dans le vide à une température toujours inférieure à celle qu'on doit atteindre à pression ordinaire pour un résultat analogue. Ceci s'explique par l'examen du graphique des tensions de vapeur (*fig.* 1) (8) qui montre, que vers 500° les métaux alcalins — exception faite du lithium, pour lequel le même raisonnement n'est applicable que quelques centaines de degrés plus haut — ont une tension de vapeur suffisante pour distiller dans le vide, alors qu'à pression ordinaire il faudrait des températures bien plus élevées pour obtenir le même résultat. (Les points d'ébullition des métaux alcalins sont : Cs 670°, Rb 696°, K 757°, Na 877°. Li 1400°).

C'est pourquoi l'élimination du métal est de moins en moins facile du cæsium au sodium, pour devenir très difficile dans le cas des sels de lithium. En tenant compte de la chaleur mise en jeu dans les combinaisons de ces éléments, on serait plutôt tenté de croire l'inverse. Mais pour toutes les réactions faites dans le vide la règle de volatilité de Berthollet est un guide sûr, que l'on a tout intérêt à consulter.

Les réactions étudiées en vue du déplacement des métaux volatils de leurs sels par d'autres métaux moins actifs mais bien plus stables sont limitées par les réactions inverses ; ces dernières sont



Pressions de vapeur saturante des métaux alcalins.

souvent plus importantes, toujours conformes aux lois de Berthelot et pour cela plus connues. On n'a qu'à se rappeler la préparation de l'aluminium et du magnésium par réduction de leurs chlorures à l'aide du sodium et du potassium pour se rendre compte de la facilité avec laquelle se font des réactions inverses de celles étudiées ici. Par exemple :



$$2\,ClNa + Fe \rightleftarrows Cl^2Fe + 2\,Na$$



$$3\,ClNa + Al \rightleftarrows AlCl^3 + 3\,Na$$



$$2\,ClK + Mg \rightleftarrows Cl^2Mg + 2\,K$$

qui toutes sont réversibles. Le vide, en facilitant l'élimination des métaux volatils, favorise la mise en liberté des métaux alcalins.

2° *Appareillage.* — Pour des *températures inférieures à 1100°* le dispositif décrit par l'un de nous en collaboration avec M. Grandadam dans une précédente étude (9) a été employé. Le mélange de métal et de sel à étudier était mis, suivant le cas, dans un creuset de nickel ou de fer placé au fond d'un épais tube de nichrome chauffé électriquement. Ce tube tenait le vide à haute température. Ce n'est qu'après un usage presque journalier de deux ans qu'il a commencé à devenir faiblement perméable à partir du rouge.

Les produits condensables de la réaction étaient recueillis sur un tube froid en silice

Au lieu du tube opaque de nichrome on peut se servir avantageusement, pour mieux observer la formation d'un dépôt sur le tube froid, d'un tube de pyrex (*fig.* 2) ayant un diamètre intérieur tel que le creuset n'ait pas plus de 2 mm. de jeu. Ce dispositif permet le chauffage à 1100° pendant plusieurs heures, tout en tenant un bon vide, à condition de prendre certaines précautions. (Il a été

déjà utilisé par l'un de nous en collaboration avec M. Botolfsen et avec M. Grandadam.)

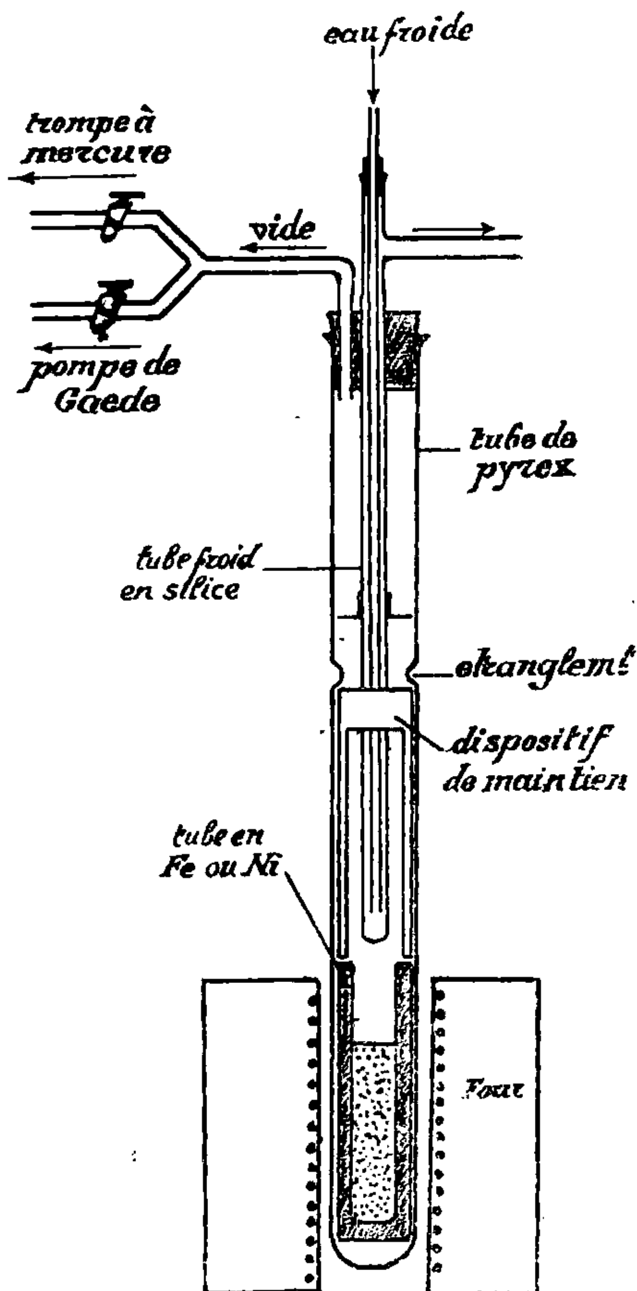


Fig. 2.

Par contre ce dispositif présente l'inconvénient de ne servir que pour un seul essai, puisqu'au refroidissement le tube de pyrex casse vers 650°. Malgré cela il est sans doute moins coûteux que le tube en nichrome même lorsque ce dernier n'est hors d'usage qu'au bout de 400 opérations.

Au delà de 1100° le chauffage s'est fait à l'aide du four Chaudron-Garvin (10) qui permet de monter jusqu'à 2000°. Rappelons que cet appareil est essentiellement constitué par une spirale chauffante en graphite (*fig.* 3), placée dans le vide. Par la fenêtre de visée du couvercle on mesure à l'aide d'un pyromètre optique les températures et leur variation en fonction du courant qui traverse

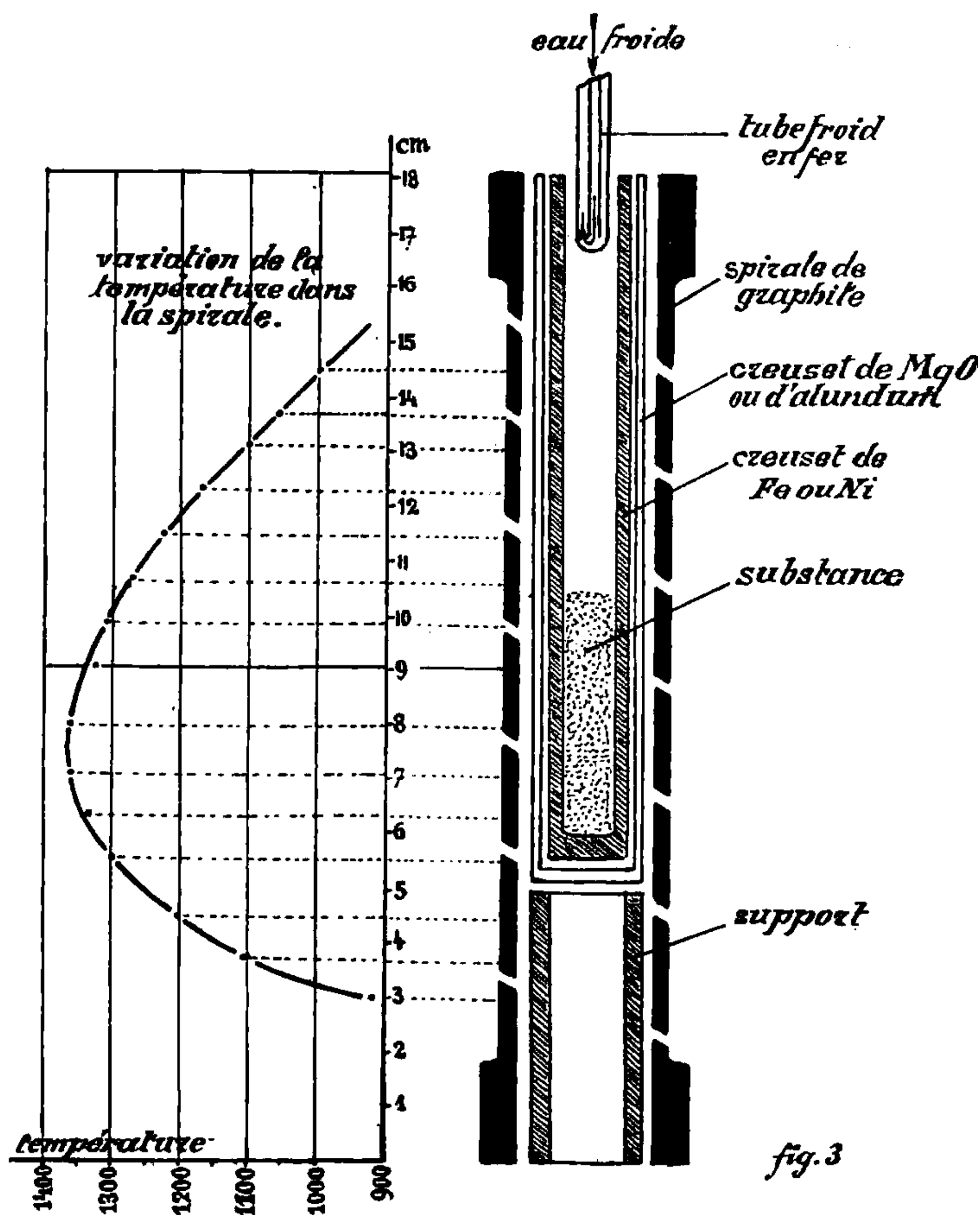


fig. 3

la spirale. La courbe ainsi obtenue doit être établie pour chaque spirale et contrôlée de temps en temps pour une spirale donnée, car la résistance change un peu avec l'usure du graphite.

Pour les essais : un creuset de fer ou de nickel était placé à l'intérieur de la spirale de charbon et protégé de tout contact avec le graphite par un autre creuset de magnésie ou d'alundum; la fenêtre de visée était remplacée par un petit couvercle portant un tube de fer, refroidi intérieurement par une circulation d'eau froide; l'extrémité inférieure de ce réfrigérant aboutissait juste à l'ouverture du creuset.

Quoique ce four une fois gradué soit d'un emploi très commode, il a plusieurs inconvénients : la zone la plus chaude n'a qu'une longueur de 3 cm. environ, la température allant rapidement

en décroissant vers les extrémités de la spirale. On ne peut donc chauffer que de faibles quantités de substance, nn tiers du creuset seulement étant rempli (1,5 à 2 gr. de sel). La fragilité de la spirale exige son remplacement assez fréquent et l'établissement de nouvelles courbes. Le graphite retient les gaz pendant très longtemps, de sorte que, même avec une pompe puissante, on n'arrive pas à des pressions inférieures au mm. de mercure à 1300°. D'où l'impossibilité, de recueillir les gaz de réaction.

II. *Réduction des halogénures alcalins.*

1° *Action du fer.* — Dans une étude de l'action du fer sur les halogénures des métaux alcalins communs, l'un de nous en collaboration avec M. Grandadam (9) a montré que le déplacement du métal alcalin, quoique très incomplet dans tous les cas, se fait d'après l'équation :



$$Fe + 2MX \rightleftarrows FeX^2 + 2M - q \text{ calories} \qquad (a)$$

où X représente soit Cl, Br, F ou I et M *le potassium ou le sodium*, Les réactions se compliquent par la volatilité des halogénures alcalins et de fer dans les conditions expérimentales, de sorte que dans la phase gazeuse il se fait en partie la réaction inverse, mise en évidence par la présence de fer sur le tube froid.

Après avoir chauffé un mélange de *chlorure de cæsium* sec (P. F. = 640°) avec un excès de fer à 900° pendant deux heures dans un vide poussé, le résidu ne contenait plus de chlorure ; le dépôt sur le tube froid était gris, constitué surtout par du chlorure de cæsium et de fines particules de fer métallique. Cette volatilisation apparente du fer ne peut s'expliquer que par le déplacement du cæsinm d'après l'équation (a) et *la réaction inverse, plus complète que dans le cas du potassium et du sodium*, entre le chlorure ferreux et le cæsium sur le tube froid ou dans la phase gazeuse.

2° *Action du nickel.* — On pouvait prévoir que l'action du nickel sur les halogénures alcalins serait beaucoup moins rapide que celle du fer, parce que les chaleurs de formation des halogénures de nickel sont inférieures à celles des composés correspondants du fer.

En effet deux grammes de chlorure, de fluorure ou d'iodure de sodium on de potassium chauffées successivement avec 15 gr. de tournure de nickel jusqu'à 900 ou 1000° distillent complètement sans réaction. Les dépôts blancs sur le tube froid n'ont pas de réaction alcaline.

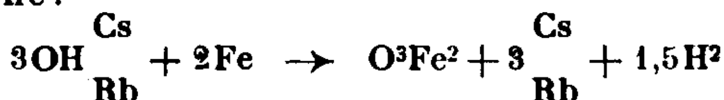
Pour des essais à température plus élevée (où la tension de vapeur des sels alcalins ne permet plus leur simple mélange avec le nickel) nous avons utilisé les différences de température dans la spirale du four Chaudron (voir courbe *fig*. 3) en chargeant le creuset de nickel de façon à mettre au fond, dans la partie moins chaude du four, le sel à étudier et par-dessus des grains de nickel. Ainsi, pendant toute la durée de la chauffe le sel alcalin maintenu à 1000°, se volatilisait lentement et ses vapeurs passaient sur la colonne de métal réducteur porté à 1360°.

Nous avons constaté que, même dans ces conditions, il n'y a pas de réaction entre le nickel et les chlorures alcalins.

III. *Réduction des hydroxydes alcalins.*

1° *Action du fer.* — La réduction de *la soude et de la potasse* à l'aide du fer a été mentionnée dans l'introduction ; en opérant sous pression très réduite on peut abaisser de 1200° à 700° la température de la réaction de Gay Lussac et Thénard, tout en augmentant considérablement son rendement et sa vitesse (9). En raison de l'abaissement de température l'oxyde de fer formé ainsi n'est plus O^4Fe^3 mais bien O^3Fe^2.

Si le mélange d'un gramme de *cæsine* et d'un excès de fer est chauffé sous une pression de $0^{mm},001$ un léger dégagement d'hydrogène indique un commencement de réaction entre 500 et 550°. Après avoir ensuite maintenu la température à 700° pendant deux heures on trouve après refroidissement : sur le tube froid du cæsium métallique et dans le résidu encore fortement alcalin de l'oxyde de fer. L'essai répété pour la *rubidine* donne les mêmes résultats, de sorte que, par analogie avec l'équation établie pour NaOH et KOH (9) on peut écrire :



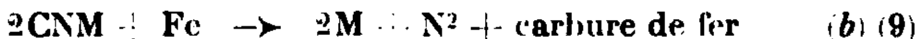
$$3\,OH\begin{matrix}Cs\\Rb\end{matrix} + 2Fe \rightarrow O^3Fe^2 + 3\begin{matrix}Cs\\Rb\end{matrix} + 1,5H^2$$

Ces réactions commencent à des températures inférieures à celles nécessitées par la décomposition de la soude et de la potasse, en raison de la plus grande volatilité des métaux alcalins rares. Cependant les rendements sont inférieurs à 50 0/0, de sorte qu'il est probable que l'oxyde de fer formé s'unit à une partie de l'hydroxyde alcalin en donnant un ferrite non réduit dans les conditions de l'expérience, de même que la réaction de Beketoff (voir ci-dessous p. 81) s'arrête à la formation de l'aluminate.

2° *Action du nickel.* — Le mélange de $2^{gr},5$ de *soude* avec 5 gr. de nickel dégage de l'hydrogène dès 550°. Entre 600 et 650° on voit se déposer sur le tube froid (appareil *fig.* 2) du sodium qui bientôt se couvre d'une couche de soude volatilisée sans réduction. En triplant le poids du nickel pour la même quantité de soude, de façon à faire une longue colonne de réducteur, chauffé à 650-700°, sur lequel doivent passer les vapeurs de soude, la réduction est complète et on ne recueille plus de soude, mais uniquement du sodium sur le tube froid. La *potasse* réagit plus facilement, les mêmes phénomènes se produisant à 50° plus bas. Dans notre essai le rendement en métal était de 10 0/0 après une demi-heure de chauffe, le résidu, encore basique, étant constitué par du nickel en excès et un oxyde brun noir de nickel.

IV. *Réduction des cyanures et sulfocyanures alcalins. Décomposition des cyanures complexes.*

1° *Réduction des cyanures.* — Le *fer* décompose totalement à 600° les cyanures alcalins d'après :



$$2CNM + Fe \rightarrow 2M + N^2 + \text{carbure de fer} \qquad (b)\ (9)$$

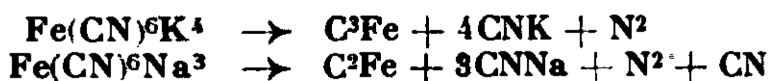
Puisque le carbure de *nickel* est un composé assez mal défini on s'attend à ce que le nickel ne puisse décomposer les cyanures de la même façon que le fer. En prenant du nickel soigneusement réduit, afin d'éviter la formation éventuelle de métal alcalin par action de l'oxyde de nickel (9) :



$$ONi + CNK \rightarrow Ni + K + OC + 1/2N^2$$

et du cyanure de sodium pur l'expérience montra qu'après une heure de chauffe à 900° aucun dépôt de sodium ne s'était formé sur le tube froid. Le cyanure s'était simplement volatilisé.

2° *Décomposition des ferro, ferri et nickelo-cyanures.* — Treadwell représente la décomposition des ferro et des ferricyanures par la chaleur, de la manière suivante :



$$Fe(CN)^6K^4 \rightarrow C^3Fe + 4CNK + N^2$$
$$Fe(CN)^6Na^3 \rightarrow C^2Fe + 3CNNa + N^2 + CN$$

Terreil (11) a montré que le produit noir obtenu est en réalité un mélange, contenant dans un grand état de division, du fer à l'état de fonte et du carbone libre, les proportions variant suivant la chauffe.

A. Etard et G. Bémont (12) ont obtenu, en chauffant du ferrocyanure dans le vide, d'abord le sel de Williamson $Fe(CN)^6FeK^2$, et ensuite, au rouge, du fer et du cyanogène :



$$Fe(CN)^6K^4 \rightarrow Fe + 4CNK + (CN)^2$$

En chauffant dans un creuset de quartz successivement 4 gr. de ferro- puis de ferricyanure de potassium bien secs, sous une pression de 0,01 à 0mm,001 nous avons constaté dans tous les cas un très léger dégagement gazeux à 300°, qui augmentait et changeait de composition avec la température. Des prélèvements donnèrent les résultats suivants :

Pour les ferrocyanures :

	CN 0/0	N 0/0
300°	98	2
De 300 à 400°	60	40
De 400 à 450°	45	55
à 550°		98

Pour les ferricyanures :

	CN 0/0	N 0/0
De 300 à 400°	85	15
De 400 à 500°	26	74
à 600°		100

En ouvrant l'appareil après une demi-heure de chauffe à 600°, il y avait sur le tube froid un léger dépôt de cyanure de potassium sublimé. La température fut portée ensuite à 700° pendant trente minutes. Un fort dégagement d'azote indiqua qu'il y avait réaction. Sur le tube froid le dépôt de cyanure volatilisé sans décomposition avait considérablement augmenté, mais du potassium métallique y était mélangé. Dans le creuset il restait du fer et du carbone montrant que la réaction était incomplète.

Ces faits s'expliquent de la manière suivante : les constituants instables vis-à-vis de la chaleur dans les cyanures complexes $Fe(CN)^2,4CNK$ et $(CN)^3Fe,3CNK$, que nous venons d'étudier sont les cyanures de fer. Ceux-ci se décomposent dans le vide très lentement vers 300° d'après l'équation :



$$(CN)^2Fe \rightarrow Fe + (CN)^2$$

à 600°, le cyanogène ne peut exister et il y a mise en liberté d'azote.



$$(CN)^2Fe \rightarrow Fe + 2C + N^2$$

Il reste dans le creuset du potassium qui commence à se volatiliser et du fer plus ou moins carburé. Entre le fer et le cyanure en excès il se fait à 700° la réaction (*b*) qui provoque la mise en liberté du métal alcalin, réaction très incomplète dans les conditions de l'expérience puisqu'elle exige un excès de fer pour être totale.

Du *nickelocyanure* de potassium chauffé dans les mêmes conditions se décompose en cyanure de potassium, nickel, carbone et produits gazeux, dont la composition dépend de la température : (80 0/0 CN et 20 0/0 N^2 à 350°; 20 0/0 CN et 80 0/0 N^2 entre 450 et 600°). A 900° le cyanure de potassium distille sans avoir réagi avec le nickel du résidu, confirmant ainsi les constatations faites ci-dessus pour le cyanure de sodium.

3° *Sulfocyanures.* — Du fer ou du nickel chauffés avec des sulfocyanures alcalins est attaqué un peu au-dessus du point de fusion du sel :



$$\begin{matrix} Fe \\ Ni \end{matrix} + SCNK \rightarrow \begin{matrix} SFe \\ SNi \end{matrix} + CNK$$

Une courte chauffe à 500° détruit complètement le sulfocyanure. En présence d'un excès de métal réducteur une augmentation de la température au delà de 600° devait donner les résultats établis pour les cyanures, c'est-à-dire une volatilisation du métal alcalin dans le cas du fer, une distillation de cyanure alcalin exempt de métal libre, dans le cas du nickel. C'est ce qui a été vérifié par l'expérience.

V. *Réduction des sulfures alcalins.*

Dolbear (13) a signalé que le fer, mélangé à du sulfure de potassium, donne au rouge du potassium très pur et du sulfure de fer.

Les sulfures de nickel et de fer sont très stables ; le premier fond vers 800°, l'autre vers 1200°. En chauffant du sulfure de sodium avec un excès de fer successivement à 750° et 850° il n'y a aucune réaction. Après avoir maintenu la température pendant une heure entre 950 et 1000°, un dépôt presque quantitatif de sodium s'est formé sur le tube froid.

Quoique la réaction :



$$SNa^2 + Fe \rightarrow SFe + 2Na + 68 \text{ cal.}$$

ne se produise qu'à température élevée, elle peut servir de préparation en raison de l'avantage qu'elle présente de ne donner lieu à aucun dégagement gazeux.

Avec du nickel le déplacement de sodium d'après :



$$SNa^2 + Ni \rightarrow SNi + 2Na + 72 \text{ cal.}$$

s'opère à la même température que dans le cas du fer, mais avec un rendement en sodium moindre. Cette température correspond probablement au point de fusion du sulfure de sodium, non déterminé avec précision, mais voisin de 1000°.

Les réactions que nous venons d'établir pour le sulfure de sodium, seraient vraisemblablement les mêmes pour les sulfures de potassium, de rubidium et de cæsium dont les chaleurs de formation sont moindres alors que les métaux sont plus volatils.

VI. *Réduction des sulfates alcalins.*

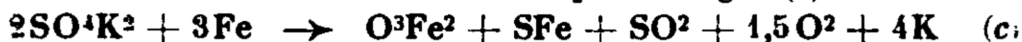
D'après Moissan (14) le fer agit sur les sulfates alcalins au rouge, en donnant de l'oxyde alcalin, du sulfure et de l'oxyde ferreux. Les sulfates ont en effet vers 1000° une vitesse de décomposition déjà appréciable :



$$SO^4K^2 \rightarrow OK^2 + SO^2 + 1/2\,O^2$$

En présence d'un métal comme le fer ou le nickel, l'oxygène et le gaz sulfureux sont fixés, en donnant les produits indiqués par Moissan.

Dans le vide la réaction prend une autre allure par suite de la réduction de K^2O et de l'élimination rapide des gaz (9).



$$2SO^4K^2 + 3Fe \rightarrow O^3Fe^2 + SFe + SO^2 + 1{,}5\,O^2 + 4K \qquad (c)$$

1° *Action du fer.* — En chauffant *du sulfate de rubidium ou de cæsium* avec du fer, un léger dégagement d'oxygène et de gaz sulfureux, perceptible à 800° pour le cæsium, à 850° pour le rubidium, indique un commencement de dissociation. A 1000° la réaction est rapide. A en juger par le résidu, contenant du sulfure ferreux, du fer en excès, et des produits gazeux — éliminés en quantité d'ailleurs peu importante et constitués par de l'oxygène et du gaz sulfureux en proportions variables suivant la température :

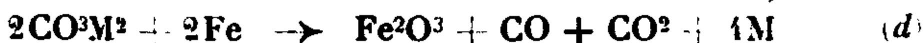
		O^2 0/0	SO^2 0/0
Pour SO^4Cs^2..........	à 700°	6	94
	à 800°	18	82
Pour SO^4Rb^2..........	à 1000°	»	33

la réaction est identique à celle (*c*) établie ci-dessus pour le potassium et le sodium. Le rendement en rubidium est de 80 0/0 après une heure de chauffe à 1100°. Le cæsium obtenu est partiellement oxydé par les gaz de la réaction.

2° *Action du nickel.* — Au-dessous de 1050° le nickel fixe le soufre et l'oxygène provenant de la dissociation du sulfate pour donner du sulfure et de l'oxyde. Mais il n'est pas capable de réduire à cette température les oxydes de potassium ou de sodium, engendrés par la décomposition des sulfates. Même à 1350°, donc au voisinage du point de fusion du nickel, l'oxyde alcalin n'est pas réduit. Il se volatilise sans réagir.

VII. *Réduction des carbonates alcalins.*

Dans les travaux de Gay-Lussac, Thénard et Curaudeau cités précédemment, l'action du fer sur les carbonates est mentionnée. Considérée comme très difficile et incomplète à 1200°, elle a cependant été réalisée par l'un de nous en collaboration avec M. Grandadam au-dessous de 1000°, mais dans le vide (9).



$$2CO^3M^2 + 2Fe \rightarrow Fe^2O^3 + CO + CO^2 + 4M \qquad (d)$$

Si du carbonate de *cæsium* est chauffé avec un excès de *fer* il se produit à partir de 650° un dégagement gazeux qui devient de plus en plus important jusqu'à 1000°. Après une heure de chauffe à 1000°, le tube froid est couvert d'un dépôt de cæsium légèrement oxydé, représentant 50 0/0 du poids de cæsium contenu dans le carbonate traité. La réaction (*d*) établie pour le potassium et le sodium représente aussi le cas que nous venons d'étudier, puisque le résidu est constitué par de l'oxyde ferrique et le gaz dégagé par de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone. Remarquons d'ailleurs que la composition des gaz éliminés varie suivant la température et l'équilibre :



$$CO^2 \rightleftarrows CO + 1/2 O^2$$

comme les analyses suivantes le montrent :

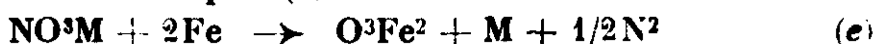
A 700°........	37,5 CO^2 0/0	62,5 CO 0/0
A 1000°........	10 CO^2 0/0	90 CO 0/0

En chauffant un mélange de *nickel* en excès et de carbonate de potassium ou de sodium jusqu'à 1000°, du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone se dégagent à partir de la température où les carbonates alcalins ont une tension de décomposition de quelques dixièmes de millimètres (700°). Peu à peu le carbonate est complètement transformé en oxyde sans qu'il y ait élimination de métal alcalin. A 1360° les oxydes alcalins K^2O et Na^2O se volatilisent lentement, le nickel restant intact, comme nous l'avons vu à propos des sulfates.

VIII. *Réduction des nitrates alcalins.*

La calcination des nitrates constitue une préparation à peu près générale des oxydes métalliques correspondants. Par addition de métaux capables de fixer l'oxygène des vapeurs nitreuses, la décomposition est accélérée.

Dans le vide, le fer chauffé à 600° avec du nitrate de potassium ou de sodium, fixe non seulement l'oxygène du N^2O^5, mais aussi celui de K^2O ou Na^2O d'après (9) :



$$NO^3M + 2Fe \rightarrow O^3Fe^2 + M + 1/2 N^2 \qquad (e)$$

La réaction entre le nitrate de *cæsium* (P. F. = 410°) et le fer commence vers 500° avec un dégagement de gaz contenant 10 0/0 d'oxygène et 90 0/0 d'azote. Après une demi-heure de chauffe à 600°, 10 0/0 du cæsium, contenu dans le nitrate, se sont volatilisés et déposés sur le tube froid. L'analyse du résidu montre que la réaction est bien représentée par l'équation (*e*).

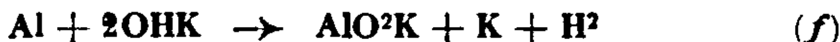
Du nitrate de potassium chauffé avec du *nickel* donne vers 300° un dégagement gazeux faible, dont l'intensité augmente jusqu'à provoquer une projection du mélange à 550°. Le gaz recueilli à cette température est uniquement de l'azote. Une partie du mélange, non projetée hors du creuset par l'explosion, fut chauffée ensuite jusqu'à 1000°. Le dégagement gazeux cessa à partir de 650° et aucun dépôt de métal alcalin ne se formât ultérieurement.

La constatation que le nickel ne réduit pas l'oxyde de potassium

engendré par la décomposition du nitrate, vient confirmer les observations faites à propos des carbonates et des sulfates. Partout où du nickel agit sur des sels alcalins que la chaleur transforme en oxydes le résultat est le même. *Les oxydes alcalins ne sont pas attaqués par le nickel, dont l'action réductrice est nettement inférieure à celle du fer.* C'est pour cela que, dans la suite, nous avons jugé inutile d'essayer l'action du nickel sur des sels, dont la réduction par le fer présente déjà de grandes difficultés.

IX. *Réduction des aluminates alcalins.*

Dans la méthode de préparation des métaux alcalins par chauffage de leurs hydroxydes avec de l'aluminium (15) le rendement maximum ne peut dépasser 50 0/0 par suite de la formation d'un aluminate :



$$Al + 2OHK \rightarrow AlO^2K + K + H^2 \qquad (f)$$

Nous avons pu réaliser cette réaction dans le vide à 600°. Supposant que par continuation de la chauffe après addition de *fer* le métal alcalin de l'aluminate pourrait être déplacé et le rendement amélioré, nous avons chauffé de l'aluminate cristallisé pur (AlO^3K 3/2 H^2O) avec du fer électrolytique successivement à 1000° et 1300° sans constater de volatilisation ni de réaction. Ce n'est qu'à 1550° que le déplacement du métal alcalin se fait d'après :



$$Fe + 2AlO^2K \rightarrow O^3Al^2 + OFe + 2K$$

La réaction a lieu lorsque le contact intime est réalisé par la fusion du fer, l'aluminate ne fondant qu'au-dessus de 1600° (16).

Signalons en passant que l'*aluminium* agit sur l'aluminate de potassium à 1350° sous 1,5 mm. de pression en libérant du métal alcalin :



$$3AlO^3K + Al \rightarrow O^3Al^2 + 3K \qquad (g)$$

Un excès d'aluminium chauffé avec de la potasse donne donc deux dégagements de métal alcalin ; 1° à 600° lors de la formation ; 2° à 1350° lors de la décomposition de l'aluminate (*f*) et (*g*).

X. *Réduction des borates alcalins.*

Dans les réactions étudiées jusqu'ici le déplacement de métaux alcalins par le fer s'est fait en général lorsque le contact des corps réagissants devenait plus intime grâce à la fusion des sels traités (du métal dans le cas spécial de l'aluminate). Il n'en est plus ainsi cependant lorsqu'il s'agit de réduire des composés n'ayant pas de point de fusion défini et capables de donner des verres.

Quoique le *borax* fonde à 750°, le fer ne réduit l'oxyde Na^2O qu'il contient, que partiellement à 1300° en donnant du sodium et de l'oxyde ferreux. La coloration verdâtre que l'on observe vers 1000° n'est qu'une dissolution de traces d'oxyde ferreux dans le borax. Elle peut être évitée en employant du fer électrolytique soigneu-

sement réduit par l'hydrogène. et du borax séché dans le vide. Au delà de 1300° le dépôt de sodium sur le tube froid se recouvre de petits cristaux transparents (trop enchevêtrés pour permettre une détermination cristallographique) et que l'analyse chimique permet de caractériser comme étant du métaborate (ils contiennent 45,2 0/0 de Na^2O, alors que la formule BO^2Na en exige 47 0/0).

XI. *Réduction des phosphates.*

Le métaphosphate obtenu par déshydratation à 1000° de l'orthophosphate monopotassique est stable même à très haute température; il se volatilise lentement dans le vide dès 1300°, rapidement à 1600°.

Entre le *fer* et le *métaphosphate* (P. F. env. 810°) il y a réaction à partir de 800°. Le creuset de fer devient cassant et prend une couleur de bronze. En continuant de chauffer le mélange on obtient à 1400° un dépôt jaune sur le tube froid, ce dépôt se décompose à l'air humide et sent fortement l'hydrogène phosphoré. Lorsqu'on le met dans l'eau, la solution devient alcaline et contient de la potasse, du PH^3 se dégage, en même temps qu'il se dépose de l'hydrogène phosphoré solide, que nous avons pu caractériser, après filtration, par sa décomposition à 130° dans le vide. Il s'est donc vraisemblablement volatilisé un *phosphure alcalin.* Malheureusement les dimensions du four, dont nous disposions, ne nous permettaient pas de chauffer une quantité de matière suffisante, pour fournir un dépôt abondant, qui ne soit pas trop vite altéré par l'humidité de l'air; de sorte que toute analyse précise a été impossible. Néanmoins les caractères chimiques cités rendent vraisemblable l'existence, dans ce dépôt, du phosphure P^5K^2, dont on connaît la stabilité et même la volatilité sans décomposition à haute température (17).

Un poids de 0gr,333 du résidu noir, séparé du fer en excès, était constitué par :

0gr,23 de OFe   0gr,06 de P^2O^5 0gr,043 de OK^2

Le rapport de K^2O à P^2O^5 (0,7) étant voisin de celui exigé par la formule du métamosphate (0,66), nous pouvons dire qu'il reste dans le résidu un peu de métaphosphate non décomposé, la plus grande partie étant réduite par le fer d'après :



$$P^2O^5, K^2O + 6Fe \rightarrow 6OFe + 2K + 2P$$

Une partie du phosphore ainsi libéré se combine au fer du creuset, qui devient très cassant, dans la partie moins chaude de l'appareil, tandis qu'une autre partie s'unit au potassium pour donner un phosphure volatil dans ces conditions.

En répétant l'essai dans le creuset de *silice*, qui avait servi sans être attaqué visiblement aux essais de volatilisation du métaphosphate on obtint sur le tube froid uniquement du phosphore spontanément inflammable à l'air. Le creuset de silice était fortement

attaqué et le résidu constitué par un verre vert (silicate de soude avec de l'oxyde ferreux en dissolution).

En l'absence de silice, le fer réduit à la fois P^2O^5 et K^2O à 1400°; en présence de silice Na^2O du métaphosphate forme un *silicate* de sodium, qui n'est réduit par le fer qu'à 1550° (18) de sorte que seul le phosphore est déplacé.

Dans une étude très complète (19) L. Frank a montré que l'aluminium agit au rouge sur les métaphosphates alcalins d'après l'une des équations suivantes :



$$6PO^3Na + 15Al \rightarrow 5O^3Al^2 + 3ONa^2 + P^3Al^5 + 3P$$
$$6PO^3Na + 10Al + 3SiO^2 \rightarrow 3SiO^3Na^2 + 5O^3Al^2 + 6P$$

Il y a une analogie très nette entre ces expériences et nos résultats obtenus avec le fer.

XII. *Réduction des arséniates alcalins.*

Beaucoup moins stables que les phosphates, les arséniates alcalins se décomposent à 1000° en oxygène et anhydride arsénieux qui s'en vont, et en oxyde alcalin qui reste (20).



$$As^2O^5, ONa^2 \rightarrow As^2O^3 + ONa^2 + O^2$$

Du pyroarséniate de sodium, ou du métaarséniate de potassium chauffés avec du *fer* donnent à 650° un léger dégagement d'hydrogène, dû aux traces d'humidité restées dans l'arséniate. Puis tout dégagement gazeux cesse. Aux points de fusion des arséniates étudiés (950° pour $As^2O^7Na^4$; 900° pour AsO^3K) du métal alcalin très pur et exempt d'arsenic se dépose sur le tube froid. Le rendement maximum en métal après une chauffe prolongée (8 heures) est voisin de 50 0/0. Le résidu est constitué par du fer en excès, d'un peu d'arséniate et d'arsénite non décomposés, d'oxyde ferrique et d'arséniure de fer.

En se basant sur la formule de décomposition ci-dessus, on s'attend à ce que le *nickel*, chauffé avec les mêmes arséniates à 1000°, ne déplace pas les métaux alcalins. Ce qui a été vérifié expérimentalement.

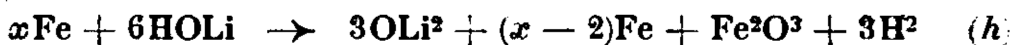
XIII. *Action du fer sur les composés du lithium.*

Pour deux raisons — sa faible volatilité (voir courbes des tensions de vapeur) et la chaleur de formation élevée de ses composés — on prévoit que le lithium sera plus difficile à déplacer de ses combinaisons que les autres métaux alcalins.

Le chlorure (P. F. = 515°) et le fluorure de lithium (P. F. = 850°) sont complètement volatilisés dans le vide à 1000° sans réaction avec le fer. En faisant passer leurs vapeurs sur du fer chauffé à 1200° aucune réaction n'a lieu.

La *lithine*, le sulfate, le nitrate et le carbonate de lithium chauffés dans le vide se décomposent en donnant de l'oxyde de lithium

OLi^2. En présence de fer leur décomposition est accélérée. Dans le cas de la lithine p. ex. la réaction est :



$$x\mathrm{Fe} + 6\mathrm{HOLi} \rightarrow 3\mathrm{OLi}^2 + (x-2)\mathrm{Fe} + \mathrm{Fe}^2\mathrm{O}^3 + 3\mathrm{H}^2 \quad (h)$$

Il reste finalement toujours de l'oxyde de lithium, du fer et de l'oxyde de fer (du sulfure dans le cas du sulfate). Ces mélanges chauffés jusqu'à 1400° dans le four Chaudron n'ont jamais donné de dépôt alcalin sur le tube froid.

D'accord avec Troost (21) qui n'avait pas réussi le déplacement du lithium de son hydroxyde, ces résultats étaient en contradiction avec les expériences de F. M. Jaeger (22), d'après lesquelles l'oxyde de lithium est volatil à partir de 1000°. Admettant que la présence de l'oxyde ferrique, qui se forme en même temps que l'oxyde de lithium dans la relation (*h*) ci-dessus, complique et gêne la réaction ultérieure, soit en donnant un ferrite par union avec l'oxyde de lithium, soit en empêchant le contact de cet oxyde, à peine ramolli avant sa volatilisation, avec l'excès de fer dont il couvre la surface, nous avons décidé de partir d'*oxyde de lithium anhydre et pur*.

Sa préparation, qui paraît facile par suite de la forte tension de décomposition de la lithine, est délicate à cause de l'attaque des récipients. Nous avons réalisé la déshydratation de la lithine pure, — ne contenant ni potassium, ni sodium décelables par le procédé Gooch, basé sur l'insolubilité de leurs chlorures dans l'alcool amylique, — en la fondant à 700° dans le vide dans un creuset d'argent. Après deux opérations le creuset était devenu cassant et inutilisable. Cette attaque est inattendue et inexpliquée puisqu'il est d'usage de fondre les hydroxydes alcalins dans des récipients d'argent.

Deux fragments d'oxyde de lithium pur de la grosseur d'un pois furent placés au fond d'un creuset de fer dans le but d'étudier sa volatilité. Le produit, ne s'étant ni sublimé, ni ramolli après un quart d'heure de chauffe à 1100° dans le four Chaudron, fut porté à 1300° pendant 20 minutes dans un vide de 1 millimètre. Après refroidissement il y avait sur le tube froid un *dépôt de lithium métallique* d'un quart de gramme environ, au lieu de l'oxyde volatilisé auquel on pouvait s'attendre. Le fond du creuset de fer était fortement attaqué. L'analyse du résidu, facilement détachable du creuset, montra qu'il contenait, à côté d'oxyde de lithium, 25 0/0 de FeO et 28 0/0 de Fe^2O^3.

Le même essai renouvelé à une température supérieure à 1300° donna un dépôt peu important de lithium métallique mélangé à beaucoup d'oxyde, sublimé sans avoir eu le temps de réagir.

Par l'*aluminium* OLi^2 est réduit à 1150°; par le *magnésium* déjà à 450°.

Réduction du silicate de lithium : La préparation de OLi^2 à partir de l'hydroxyde, du carbonate ou du nitrate présentant des difficultés par suite de l'attaque de tout récipient métallique, nous avons essayé la réduction du silicate de lithium.

Le système OLi^2-SiO^2 présente — dans les limites où l'étude en a été possible (de 18,2 à 50,3 0/0 de OLi^2 — deux eutectiques, contenant l'un 19 0/0 et l'autre 45 0/0 de OLi^2 et fondant au voisinage de 1000°.

Nous avons préparé le plus riche en oxyde de lithium par addition de silice pulvérisée à du nitrate de lithium fondu dans un creuset de porcelaine.

Ce silicate chauffé avec du fer se comporte comme OLi^2, le lithium est déplacé aux températures indiquées ci-dessus, sans que la silice intervienne. D'après Dérome (23) on déplace OLi^2 des silicates par simple calcination dans le vide, ce qui explique l'identité entre les résultats obtenus avec l'oxyde et le silicate.

Il résulte de ces expériences que le déplacement du lithium de son oxyde par le fer est possible. L'échec de Troost peut s'expliquer par l'infériorité des moyens dont on disposait à l'époque de ses recherches.

Conclusions.

En poursuivant l'étude de l'action du fer sur les sels de potassium et de sodium, commencée par l'un de nous en collaboration avec M. Grandadam (9), nous avons montré que :

1° Le *rubidium et le cæsium* sont déplacés de leurs sels par le *fer* plus facilement (c'est-à-dire à une température moins élevée) que le *potassium* et le *sodium*, à la condition d'opérer dans le vide et à des températures pour lesquelles la pression de la vapeur saturante du métal est de l'ordre du centimètre de mercure. Les réactions sont rapides aux points de fusion des sels. Dans la plupart des cas le métal alcalin libéré peut être recueilli ; dans le cas des chlorures, la réaction inverse se produit dans la phase gazeuse en raison de la volatilité du chlorure de fer.

2° Le *fer* déplace les *métaux alcalins* :

a) des *sulfates* et *arséniates* à leurs points de fusion ;

b) des *sulfocyanures* après leur transformation en cyanures, à 550° ;

c) des *borates* et *phosphates* seulement à des températures notablement supérieures à leurs points de fusion : à 1300° et avec volatilisation de métaborate pour les premiers ; à 1400° et avec formation de phosphure alcalin pour les seconds ;

d) des *aluminates* au point de fusion du fer.

3° Le déplacement du *lithium* de ses sels se produit à une température beaucoup plus élevée que celui des autres métaux alcalins. Les sels de lithium se volatilisent ou se décomposent avant d'avoir réagi avec le *fer*. Seuls l'oxyde et le silicate donnent du lithium à 1300°.

4° Le *nickel*, chauffé avec les composés alcalins dans les mêmes conditions que le fer, ne déplace les métaux correspondants que des *hydroxydes* et *sulfures*. Il n'a aucune action sur les composés halogénés et les oxydes jusqu'à 1360°.

5° La décomposition des *ferro- et ferricyanures* de potassium est complète dans le vide et libère du potassium à 800.

Nous remercions le Comité de la fondation Edmond de Rothschild dont une subvention nous a permis d'acquérir plusieurs des appareils mentionnés dans ce mémoire.

(Strasbourg, Institut de Chimie de l'Université,
Laboratoire de chimie minérale.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches physicochim.*, 1811, t. **1**, p. 74.

(2) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1856, t. **46**, p. 415.

(3) CURAUDEAU, *Ann. de Chim.*, 1808, t. **66**, p. 97.

(4) CASTNER, *Chem. News*, 1886, D. R. P. 40.415, t. **54**, p. 218.

(5) *Nitrogen Products Company*, D. P. 1913, p. 277-773.

(6) *Soc. d'Electrochimie-Métallurgie d'Ugine* (HACKSPILL et GRANDADAM), B. F. 1926, p. 603-825; BUCHER, B. F. 1913, p. 453-086.

(7) L. HACKSPILL et Ch. STAEHLING, B. F. p. 464-469.

(8) Les courbes de tensions de vapeur sont une synthèse des travaux de : L. HACKSPILL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1913, t. **28**, p. 611; KRÖNER : *Ann. der Phys.*, 1913, t. **40**, p. 438; R. LADENBURG et MINKOWSKY, *Zeit. für. Phys.*, 1921, t. **6**, p. 151; RUFF et HARMANN : *Zeit. für anorg. Chem.*, 1924, t. **133**, p. 24; GEBHARD (thèse, Erlangen, 1913, calcul des tensions du lithium).

(9) L. HACKSPILL et R. GRANDADAM, *Ann. de Chim.*, 1926, t. **5**, p. 217; HACKSPILL, *Hel. Chim. Acta*, 1928, t. **11**, p. 1003.

(10) CHAUDRON et GARVIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 255.

(11) TERREIL, *Comptes rendus*, 1876, t. **82**, p. 455.

(12) ETARD et BÉMONT, *Comptes rendus*, 1885, t. **100**, p. 108.

(13) DOLBEAR, *Chem. News*, 1872, t. **26**, p. 33.

(14) MOISSAN, *Traité de Chim. minérale*, 1904, t. **3**, p. 119.

(15) BEKETOFF, *Chem. Centr. Blatt.*, 1889, t. **2**, p. 145; 1895, t. **95**, p. 145.

(16) MATIGNON, *Comptes rendus*, 1923, t. **177**, p. 1290.

(17) L. HACKSPILL et R. BOSSUET, *Comptes rendus*, 1912, t. **154**, p. 209.

(18) J. SALOMON, Thèse, Strasbourg, 1928.

(19) L. FRANK, *Chem. Zeit.*, 1898, p. 236.

(20) C. LEFÈVRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1892, t. **27**, p. 5.

(21) TROOST, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1857, t. **51**, p. 112.

(22) F. M. JAEGER, Akad. Amsterdam Verslag., 1913-1914, t. **22**, p. 904.

(23) DÉRÔME, *Comptes rendus*, 1907, t. **144**, p. 1116.

N° 12. — Sur la constitution des aloïnes; par E. LÉGER.

(14.11.1930.)

Sous le titre : *Recherches sur la constitution des aloïnes*, MM. C. S. Gibson et J. L. Simonsen (1) ont publié, il y a quelques mois, un mémoire où il est fait allusion aux travaux que j'ai publiés en 1909 et en 1911 (2) sur le même sujet. Ils disent avoir confirmé sous tous les rapports (in ail respects) mon travail expérimentai qu'ils veulent bien qualifier d'excellent. C'est ainsi qu'ils

(1) *Soc. chim.* (4), t. 48, p. 1280, d'après *Chem. Soc.*, mars 1930, p. 553.

(2) *Annales de chimie* (9), t. 6, p. 318 et t. 8, p. 265.

ont obtenu la tribromobarbaloïne que j'ai fait connaître autrefois t lui ont maintenu la formule $C^{20}H^{15}Br^{3}O^{9}$ que je lui avais attribuée.

Relativement au dédoublement par $Na^{2}O^{2}$ ou HCl alcoolique de la barbaloïne en aloémodine et *d*-arabinose, Gibson et Simonsen ont observer que les rendements sont très faibles. La chose est vraie mais trouve facilement son explication. Les produits de dédoublement sont attaqués par $Na^{2}O^{2}$, surtout le *d*-arabinose que l'on e trouve qu'en très faible quantité. Avec HCl alcoolique, les rendements sont meilleurs mais restent encore très faibles. Ici, le *d*-arabinose est attaqué par l'alcool chlorhydrique avec production de furfurol qui ne tarde pas à se transformer en produits humiques ou à se combiner à l'aloémodine pour donner des composés amorphes indéterminés.

Gibson et Simonsen arrivent à cette conclusion assez inattendue que, tandis que la barbaloïne tribromée aurait la formule $C^{20}H^{15}Br^{3}O^{9}$ que je lui ai attribuée, la barbaloïne bromée, obtenue par l'action de l'eau bromée sur la barbaloïne, devrait être représentée par la formule $C^{16}H^{15}Br^{3}O^{7}$ par laquelle on l'a représentée pendant longtemps. Ils supposent que l'action de Br ne se borne pas au remplacement de H^{3} par Br^{3} mais se complique d'une action oxydante qui aurait pour effet de faire perdre à $C^{20}H^{18}O^{9}$ quatre atomes de C et deux atomes de O, ce qui donnerait $C^{16}H^{18}O^{7}$ qu'ils nomment *norbarbaloïne*. Ce serait ce dernier composé qui échangerait H^{3} contre Br^{3}.

Les faits que j'ai observés ne s'accordent pas avec cette hypothèse. On ne saurait concevoir, en effet, que les corps $C^{16}H^{15}Cl^{3}O^{7}$ ou $C^{16}H^{15}Br^{3}O^{7}$, dont le premier renferme 25,02 0/0 de Cl puisse donner par dédoublement, un composé $C^{15}H^{6}Cl^{4}O^{5}$, la tétrachloroaloémodine, qui en renferme 34,80 0/0. De plus, un corps : $C^{16}H^{15}Cl^{3}O^{7}$ ne saurait renfermer, à la fois, une molécule d'aloémodine chlorée et une molécule de *d*-arabinose. Gibson et Simonsen reconnaissent eux-mêmes qu'il y a là une anomalie qu'ils ne parviennent pas à expliquer. Ils supposent que la réaction qui donne naissance à la tétrachloroaloémodine aux dépens de leur soi-disant trichloronorbarbaloïne n'est pas un simple dédoublement hydrolytique mais s'accompagne de phénomènes plus complexes. Ils appuient cette opinion sur le fait qu'ils n'ont pu oxyder, par l'acide chromique, leur tribromonorbarbaloïne (tétrabromobarbaloïne de E. Léger) en un dérivé de l'anthraquinone.

Cet argument ne saurait être pris en considération pas plus que celui qui serait tiré du fait que la bromobarbaloïne résiste à l'hydrolyse. Ceci s'applique aussi à la chlorobarbaloïne.

Cette résistance tient à la stabilité particulière de ces aloïnes halogénées qui ne sont pas attaquées par les hydrolysants acides et ne peuvent fournir les émodines halogénées qu'à la suite de la destruction par $Na^{2}O^{2}$ du reste de *d*-arabinose ; cette réaction, elle-même, n'est pas instantanée.

Dans le cas de la barbaloïne chlorée, elle exige 8 heures à la température du B.-M.

Gibson et Simonsen n'acceptent pas la suggestion que je fais

pour expliquer les déficits en halogène que j'ai constatés dans les chloro- et bromobarbaloïnes, laquelle consiste à supposer qu'une partie de l'halogène disparaît au cours des cristallisations nécessaires pour la purification de ces corps.

Sans insister sur ce qui n'est en somme qu'une hypothèse, qu'il me soit permis de rappeler que j'ai donné une seconde explication de ces déficits en brome et en chlore observés ; j'ai admis qu'en même temps que les dérivés tétrahalogénés normaux il pouvait se produire une certaine quantité de dérivés trihalogénés difficiles à séparer des premiers. Cette explication se trouve appuyée du fait de l'existence d'une tribromobarbaloïne.

Bien que la chlorobarbaloïne m'ait donné à l'analyse 24,88 et 25,17 0/0 de Cl au lieu de 26,30, nombre théorique pour $C^{20}H^{14}Cl^{4}O^{9}$, cette chlorobarbaloïne a fourni une chloroaloémodine $C^{15}H^{6}Cl^{4}O^{5}$ avec une teneur en Cl correcte soit : 34,53 et 34,38 au lieu de 34,80, nombre théorique. Ces derniers résultats, je les ai expliqués en admettant que les composés moins chlorés, mélangés à la tétrachlorobarbaloïne étaient détruits dans la transformation de ce dernier corps en tétrachloroaloémodine.

Une autre preuve de l'exactitude de la formule $C^{20}H^{14}Cl^{4}O^{9}$ est fournie par le dérivé acétylé de cette aloïne chlorée : $C^{20}H^{9}(C^{2}H^{3}O)^{5}Cl^{4}O^{9}$ qui, soit dit en passant, a donné à l'analyse des chiffres très exacts : 18,76 et 18,52 0/0 de Cl au lieu de 18,93, nombre théorique.

La cryoscopie dans le benzène de ce corps, exempt de OH, a donné un poids moléculaire M = 792. Calculé M = 750.

Je termine ici les observations qui m'ont été suggérées par le travail de MM. Gibson et Simonsen d'où il résulte que leur formule $C^{16}H^{15}Br^{3}O^{7}$ d'une soi-disant tribromonorbarbaloïne ne saurait être admise jusqu'à ce que de nouveaux travaux en aient démontré l'exactitude.

Bien que j'aie consacré près de 20 ans à l'étude des aloïnes, je ne saurais avoir la prétention d'avoir mis le point final à cette étude. Le composé $C^{20}H^{15}Br^{3}O^{9}$ que j'ai fait connaître et que Gibson et Simonsen ont aussi préparé pourrait bien posséder un poids moléculaire plus grand que celui qui correspond à la formule précédente. Quand on traite ce composé, à l'état brut, par l'alcool bouillant, la solution est rapide et intégrale, mais bientôt le composé se dépose de la solution sous forme de cristaux presque insolubles. Ceci pourrait bien, peut-être, s'expliquer par un phénomène de condensation moléculaire.

Jusqu'ici la constitution des aloïnes n'avait été établie que par les méthodes analytiques, le moment semble venu de faire intervenir les méthodes synthétiques. Je dirai tout d'abord que je n'ai nullement l'intention de m'engager dans cette voie.

D'après Gibson et Simonsen, le D[r] A. Robertson aurait entrepris la synthèse de glucosides de la rhéine et de l'aloémodine. A priori, il semble que les méthodes de synthèse connues, qui utilisent les acétohalogénoglucoses, ne sauraient conduire qu'à des isomères des aloïnes, isomères facilement hydrolysables, ce qui n'est pas le cas des aloïnes.

N° 13. — Contribution à l'étude du cholestérol (13e mémoire). Action du pentasulfure de phosphore; par E. MONTIGNIE.

(22.11.1930.)

On fait bouillir au bain-marie et an réfrigérant à reflux pendant 2 heures le mélange suivant :

Cholestérol	20 gr.
Pentasulfure de phosphore	20
Sulfure de carbone	150

Il se dégage de l'acide snlfhydrique. On évapore au bain-marie et quand le sulfure de carbone a disparu on lave le résidu à l'eau bouillante, on sèche à l'étuve et ou traite par l'éther qui donne une solution brune et un résidu blanc. La solution brune évaporée à l'air laisse un composé noirâtre incristallisabie non saturé contenant du soufre et pas de phosphore.

Le composé blanc resté sur le filtre et bien lavé à l'éther est dissous dans C^6H^6 tiède. Par évaporation du solvant, on obtient un corps fusible à 191° au bloc, ne possédant plus la fonction alcool.

Le composé est presqu'insoluble dans l'alcool à 95° bouillant ainsi que dans l'éther. $\alpha_D = -39°$. Il est nettement cristallin au microscope Prismes groupés ou lamelles plates à fer de lance.

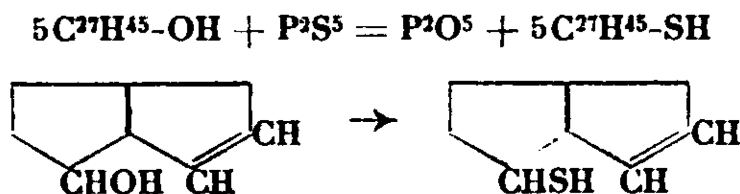
Dosage du soufre :

Matière :	0,3147	SO^4Ba 0,1064	S 0/0 = 8,12
	0,3116	0,1762	7,76

Calculé pour $C^{27}H^{45}SH$ S 0/0 = 7,96

Nous avons donc obtenu le thiocholestérol formé d'après la réaction suivante :

$$5C^{27}H^{45}\text{-}OH + P^2S^5 = P^2O^5 + 5C^{27}H^{45}\text{-}SH$$



Il donne avec l'acide sulfurique concentré et chaud une coloration rouge cerise passant au rouge brun. La réaction de Libermann est négative.

Le thiocholestérol, en tant que composé non saturé, fixe le brôme en donnant le bromure de thiocholestérol fusible à 152-153°, soluble dans le chloroforme, le benzène, insoluble dans l'alcool et l'éther. Ce bromure traité par la potasse alcoolique redonne le thiocholestérol.

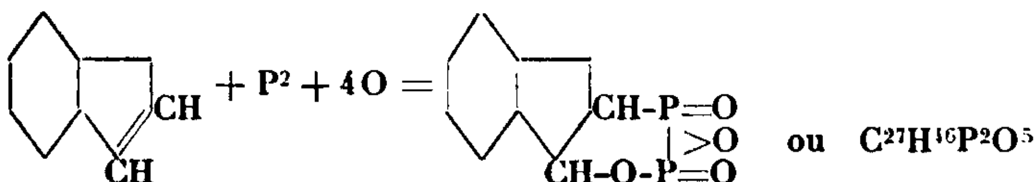
Par action de l'acide azotique concentré à chaud il se forme un dérivé nitré jaune serin fusible à 125°.

Le thiocholestérol en solution éthérée, traité par une solution éthérée de chlorure mercurique n'a donné aucune combinaison.

Action du phosphore en présence d'oxygène sur le cholestérol.

R. Willstätter et E. Sonnenfeld (*D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2801) ont étudié l'action du phosphore blanc en présence d'oxygène sur les composés possédant des doubles liaisons. ils ont ainsi obtenu des phosphorites et des phosphorates avec des composés assez divers : menthène, pinène, amylène, éthers sels, glycides, huile d'olives, acides oléïque, clnnamique, etc.

Avec le cholestérol, nous obtenons la réaction suivante qui nous conduit au phosphorate :



Dans un ballon, on introduit 4 gr. de phosphore blanc, 70 gr. de benzène, et 8 gr. de cholestérol. On fait passer un courant d'oxygène sec (en opérant en milieu éthéré on observe aucune réaction) en maintenant au début le ballon à la température de 60° et en agitant. Au bout d'un quart d'heure, la réaction s'amorce, le liquide jaunit et s'échauffe. On le retire alors du bain-marie et on laisse se continuer la décomposition. On obtient finalement un liquide jaune d'or qu'on évapore au bain-marie ; il se dégage beaucoup de fumées blanches et il reste un composé jaune incristallisable à odeur phosphorée, soluble dans tous les solvants organiques, fondant de 120 à 123°.

La réaction de Libermann donne une coloration brune et finalement vert sale.

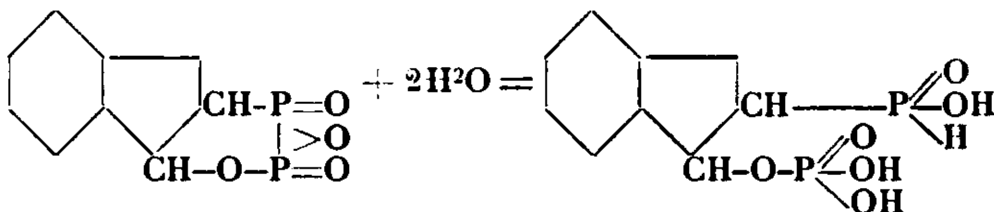
Dosage du phosphore :

Matière : 0,2406 $P^2O^7Mg^2$ 0,120 P 0/0 13,8

Calculé pour le phosphorate de cholestérol $C^{27}H^{46}P^2O^5$: P 0/0 12,1.

Le phosphorate n'étant pas nettement cristallisé, la différence de la teneur en phosphore provient d'une trace de composé phosphoré qu'on n'arrive pas à éliminer.

L'eau bouillante décompose le phosphorate en donnant un composé jaune pâle, soluble dans l'eau et les alcalis. On obtient une solution colloïdale moussant par agitation. Dans cette réaction il y a fixation de 2 molécules d'eau suivant la formule :



L'acide $C^{27}H^{50}P^2O^7$ = 548 gr. ainsi obtenu contient 11,3 0/0 de phosphore.

Nous avons trouvé pour notre acide :

Masse : 0,223 $P^2O^7Mg^2$ 0,0895 P 0/0 11,18.

Cet acide mis en solution donne avec les sels :

Argent	un ppté	brun noir.
Plomb......	—	blanc jaunâtre sol. dans l'ac. acétique étendu.
Baryum	—	blanc — — —
Stanneux...	—	blanc.
Zinc........	—	blanc gélatineux.
Mercurique.	—	blanc.
Uranium ...	—	jaune gélatineux.
Cuivre	—	vert pâle soluble dans l'acide acétique.
Magnésium.	pas de précipité.	

L'anhydride acétique en présence de pyridine donne un acétate fusible à 250° se décomposant vers 200°. La fonction alcool du cholestérol est conservée.

N° 14. — Sur les deux formes cis et trans de l'isobutylidène-acétone et sur la cétone β-γ non saturée isomère; par M. R. HEILMANN.

(24.11.1930.)

Ayant entrepris précédemment, M. Locquin et moi-même, une étude générale des pyrazolines et, plus spécialement, de leur oxydation, nous avions été amenés à examiner assez attentivement les cétones α-β éthyléniques initiales servant précisément à la préparation des dites pyrazolines.

Nous pensions en particulier pouvoir caractériser aisément l'isobutylidène-acétone $(CH^3)^2=CH-CH=CH-CO-CH^3$ par sa semicarbazone que Kishner (1) semble avoir obtenue sans difficultés et à laquelle il assigne le point de fusion de 162-163°. Nous avons déjà signalé (2) que nous préparions l'isobutylidène-acétone soit par condensation alcaline et brutale de l'isobutanal avec l'acétone (3) soit par déshydratation du cétol préalablement isolé selon le procédé beaucoup plus moderne préconisé par MM. Grignard et Dubien (4). Dans l'un et l'autre cas il nous fut impossible d'obtenir le moindre dérivé cristallisé de l'isobutylidène-acétone tant avec le chlorhydrate de semicarbazide qu'avec la semicarbazide libre (5).

Par contre, l'isobutylidène-acétone préalablement bouillie pendant quelques instants avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 puis redistillée nous fournissait aisément une semicarbazone en $C^8H^{15}ON^3$ fondant à 126°. Dans les eaux-mères de cette dernière on retrouvait une très faible quantité de produit répondant également à la formule $C^8H^{15}ON^3$ et fondant à 164°, point très voisin de celui indiqué par Kishner. Mais la faible proportion dans laquelle ce corps se formait nous conduisit à penser qu'il ne constituait pas le produit normal de l'action de la semicarbazide sur l'isobutylidène-acétone.

(1) Kishner, *J. Soc. Phys. Ch. R.*, 1913, t. 45, p. 987-992.
(2) R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim.* 1929, t. 45, p. 545.
(3) Barbier et Bouveault, *C. R.*, 1895, t. 120, p. 1270.
(4) Grignard et Dubien, *Ann. Chim.*, 1924, t. 11, p. 289.
(5) Locquin et Heilmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 1124-1130.

S'agissait-il d'une isomérie stéréochimique ou d'une isomérie de position?

Pour résoudre ce problème nous avions mis à profit le fait suivant : dans la préparation de la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline :

$$
\begin{array}{l}
(CH^3)^2{=}CH\text{-}\underset{|5}{CH}\text{-}\underset{4}{CH^2}\text{-}\underset{\|3}{C}\text{-}CH^3 \\
\quad\ \ |1 \qquad\quad \|2 \\
\quad\ \ NH\text{———}N
\end{array}
$$

pyrazoline résultant de l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'isobutylidène-acétone, on obtient des portions supérieures aziniqnes dont l'hydrolyse par SO^4H^2 à 20 0/0 et à l'ébullition libère une huile cétonique en $C^7H^{12}O$ dont la semicarbazone en $C^8H^{15}ON^3$ fond à 163-164°.

Cette huile nous parut devoir être constituée par une cétone β-γ non saturée, car une cétone α-β éthylénique aurait fourni, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, lors de la préparation de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline, non pas une azine, mais une pyrazoline, tout comme l'isobutylidène-acétone initiale.

Nous avons déjà signalé (6) les différentes expériences qui nous ont effectivement permis de considérer cette cétone comme répondant à la formule $(CH^3)^2{=}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$, cétone dont l'azine aurait par conséquent la configuration suivante :

$$
\begin{array}{r}
(CH^3)^2{=}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CH^3 \\
\| \quad\ \ \\
N \quad\ \ \\
| \quad\ \ \\
N \quad\ \ \\
\| \quad\ \ \\
(CH^3)^2{=}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CH^3
\end{array}
$$

Nous pensions donc que cette méthyl-2 hexène-2 one-5 s'était formée simultanément avec l'isobutylidène-acétone, par suite d'une migration de la double liaison, dans la condensation de l'isobutanal avec l'acétone. La semicarbazone fondant à 164°, peu soluble dans les solvants ordinaires aurait, plus facilement que l'isomère fondant à 126°, été obtenue par Kishner qui, n'ayant peut-être pas effectué toute la série de cristallisations fractionnées nécessaires, l'aurait alors considérée malgré sa faible quantité comme l'unique produit de la réaction de la semicarbazide sur l'isobutylidène-acétone proprement dite.

Ayant d'autre part envisagé dans cette cétone la présence d'un énol susceptible de changer le mode d'action ultérieur de la semicarbazide, j'entrepris alors une série de nouvelles recherches. J'étudiais donc l'énolisation de l'isobutylidène-acétone par les organo-magnésiens et le dosage de l'énol libre par les organo-zinciques lorsque je me heurtai à des faits nouveaux et en opposition avec ceux que je viens de signaler.

L'isobutylidène-acétone que je préparais pour ces nouveaux essais

(6) LOCQUIN et HEILMANN (*loc. cit.*).

réagissait en effet très facilement avec la semicarbazide, même sans ébullition préalable avec l'acide sulfurique, pour fournir un dérivé cristallisé. Mais quand cette cétone était obtenue par condensation directe de l'isobutanal avec l'acétone, sa semicarbazone fondait à 126°. Quand l'isobutylidène-acétone était préparée par déshydratation du cétol, sa semicarbazone fondait à 163°-164°.

Or, ces résultats sont identiques à ceux signalés récemment par Eccott et Linstead (7) qui ont apporté une intéressante contribution à l'étude des cétones α-β non saturées.

1° La condensation brutale de l'isobutanal avec l'acétone a fourni à ces auteurs une isobutylidène-acétone dont la semicarbazone fondait à 126°. alors que la déshydratation dn cétol les conduisit à une cétone dont la semicarbazone fondait à 160°. Ce dernier point est légèrement inférieur à celui (163°-164°) que j'ai relevé dans le même cas. Il est vraisemblable cependant qu'il s'agit du même corps et que la différence entre les points de fusion des semicarbazones tient à une purification plus ou moins poussée lors des cristallisations fractionnées.

Selon Eccott et Linstead, les deux semicarbazones signalées correspondent à deux formes *cis* et *trans* de l'isobutylidène-acétone. La forme trans qui fournirait la semicarbazone fondant à 126° se formerait donc dans la condensation brutale de l'isobutanal avec l'acétone et la forme cis (dont la semicarbazone fondrait à 160°) se prodnirait par déshydratation du cétol préalablement isolé.

Ces auteurs ajoutent, il est vrai, que l'obtention de l'une ou de l'autre des formes cis ou trans de l'isobutylidène-acétone leur paraît malgré tout une question de chance puisque Kishner avant eux et avant nous-mêmes avait obtenu par condensation directe de l'isobutanal avec l'acétone une isobutylidène-acétone dont la semicarbazone fondant à 163° correspondrait par conséquent à la forme cis. Et si dans mes dernières préparations j'ai obtenu des résultats abolument conformes à ceux signalés par Eccott et Linstead, il convient toutefois de les confrontrer avec nos précédents essais où l'un ou l'autre des procédés d'obtention de l'isobutylidène acétone semblait ne fournir presque exclusivement que l'isobutylidène-acétone dont la semicarbazone fond à 126°, ce qui correspond ainsi à l'isomère trans.

Au suiet de ces dénominations cis et trans il convient d'autre part de faire remarquer que le point de fusion le plus bas est attribué par Eccott et Linstead à la semicarbazone qui, d'après eux, correspondrait à l'isobutylidène-acétone trans. Or, les mêmes auteurs ont aussi préparé la *n*-butylidène-acétone qui leur a également fourni deux semicarbazones fondant respectivement à 124° et à 152°. En oxydant par l'hypochlorite de sodium la *n*-butylidène-acétone correspondant à la première de ces semicarbazones, ils ont obtenu l'acide Δ^{α}-*n*-hexénoïque pur et cristallisé, fondant à 33°, lequel est envisagé comme la forme trans de cet acide. Ils en ont conclu que la *n*-butylidène-acétone dont la semicarbazone fond à 124° (c'est-à-dire la semicarbazone qui fond le plus bas) correspond à la forme

(7) Eccott et Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1930, t. 133, p. 915.

trans. Mais cette *n*-butylidène-acétone trans se produisait par déshydratation du cétol correspondant préalablement isolé alors que la condensation brutale du *n*-butanal avec l'acétone fournissait au contraire la forme cis : résultats qui sont précisément l'inverse de ceux obtenus par les mêmes auteurs dans le cas de l'isobutylidène-acétone.

Il résulte donc des remarques faites tant par Eccott et Linstead que par moi-même qu'il est présentement impossible, du moins dans les cas envisagés ci-dessus, d'établir une règle générale permettant d'obtenir à volonté l'une ou l'autre des formes cis ou trans d'une cétone α-β non saturée suivant que l'on passe ou que l'on ne passe pas par l'intermédiaire du cétol correspondant.

2° Quoi qu'il en soit, d'après les résultats obtenus par Eccott et Linstead, les deux semicarbazones que fournit l'isobutylidène-acétone correspondraient donc à deux formes cétoniques stéréo-isomères (8). Ce fait semblerait infirmer la conclusion que nous avions formulée antérieurement, à savoir que la semicarbazone fondant à 163°-164° (160° selon Eccott et Linstead) correspondrait non pas à une cétone α-β non saturée mais bien à une cétone β-γ éthylénique isomère, c'est-à-dire à la méthyl-2 hexène-2 one-5 $(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$.

Eccott et Linstead ont pu reproduire cette dernière cétone par condensation du chlorure de pyrotérébyle $(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}COCl$ avec l'iodure de zinc-méthyle. Ils signalent à ce propos que le trichlorure de phosphore en agissant sur l'acide pyrotérébique donne un chlorure pur, ce qui n'est pas le cas avec le chlorure de thionyle, fait que nous avions constaté à nos dépens.

Ils ont remarqué, en outre, ce qui ne laisse pas d'ailleurs d'être assez surprenant, que, sous l'action de l'acide sulfurique dilué et à l'ébullition, l'isobutylidène-acétone trans est susceptible de s'isomériser dans la proportion de 80 0/0 en méthyl-2 hexène-2 one-5 dont la semicarbazone fond à 160°. Ce point est sensiblement le même que celui présenté par la semicarbazone attribuée par les mêmes auteurs à l'isobutylidène-acétone cis, mais reste toujours inférieur à celui (164°) que nous avons constaté tant pour la semicarbazone de l'isobutylidène-acétone provenant de la déshydratation du cétol correspondant que pour la semicarbazone de l'huile cétonique obtenue par l'hydrolyse des résidus de préparation de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline. Eccott et Linstead paraissent donc attribuer un point de fusion de 160° aux corps qui, selon nos observations antérieures, fondent à 164° ; il semble évidemment

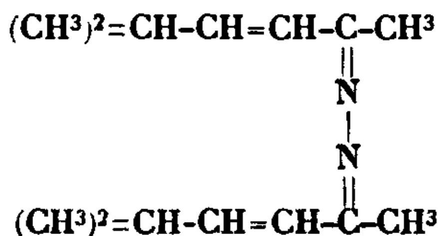
(8) Nous avions nous-mêmes avant toute autre considération envisagé cette possibilité de l'existence de deux formes stéréochimiques dans le cas de l'isobutylidène-acétone. Nous avions antérieurement déjà, en effet, démontré l'existence réelle d'une isomérie éthylénique dans certaines cétones aliphatiques α-β non saturées, régénérées par hydrolyse des semicarbazones correspondantes (Locquin et Heilmann, *C. R. Acad. Soc.*, 1928, t. **186**, p. 705, et *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. **45**, p. 1112). Pour les diverses raisons que nous avons déjà eu l'occasion d'exposer, nous n'avions pas cru devoir retenir comme certaine cette possibilité dans le cas de l'isobutylidène-acétone.

possible par des cristallisations répétées de ramener à 163°-164° le point de fusion des semicarbazones considérées par Eccott et Linstead comme fondant à 160°.

L'isomérisation de l'isobutylidène-acétone trans en méthyl-2 hexène-2 one-5 prête évidemment à confusion et vient compliquer encore l'interprétation déjà délicate des résultats fournis par l'hydrolyse, au moyen de l'acide sulfurique, des portions supérieures recueillies dans la préparation de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline. L'huile cétonique obtenue par cette hydrolyse, huile dont la semicarbazone fond à 164°, pourrait en effet être constituée par un mélange d'isobutylidène-acétone cis et de méthyl-2 hexène-2 one-5.

Or, nous avons montré précédemment (9) que, d'une façon générale, les résidus recueillis dans la préparation d'une pyrazoline proviennent en grande partie de l'oxydation spontanée de cette pyrazoline au cours même de sa préparation. Parmi les composés basiques que cette oxydation est susceptible de fournir par un mécanisme que nous avons également essayé d'élucider, ligure la cétazine correspondant à la cétone non saturée dont provient la pyrazoline initiale.

Les résidus de préparation de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline, c'est-à-dire de la pyrazoline correspondant à l'isobutylidène-acétone $(CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH^3$, peuvent donc contenir la cétazine non saturée dérivant de l'isobutylidène-acétone :



L'hydrolyse de cette azine au moyen de l'acide sulfurique à l'ébullition libérera un mélange des deux formes cis et trans de l'isobutylidène-acétone. L'isobutylidène-acétone *cis* fournira une semicarbazone fondant à 163° (160° selon Eccott et Linstead). A la faveur du traitement sulfurique l'isobutylidène-acétone *trans* s'isomérisera en grande partie en méthyl-2 hexène-2 one-5 qui, au contact de la semicarbazide, donnera un dérivé cristallisé fondant *également* à 163°-164° (160°). La production de cette cétone β-γ éthylénique serait en définitive schématisée ainsi : 1° oxydation spontanée de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline au cours même de sa préparation et formation de produits aziniques; 2° hydrolyse de ces fractions aziniques par l'acide sulfurique et régénération de l'isobutylidène-acétone sous ses deux formes stéréoisomères; 3° isomérisation de l'isobutylidène-acétone trans en méthyl-2 hexène-2 one-5.

Certes, ce processus est admissible mais il ne paraît pas constituer l'unique origine de la méthyl-2 hexène-2 one-5 dans le cas qui nous occupe. En effet, l'hydrolyse sulfurique des produits d'oxydation ménagée de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline d'une part et celle des résidus de préparation de cette même pyrazoline d'autre part

(9) Locquin et Heilmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 884.

ne fournissent pas des résultats rigoureusement semblables. Dans le premier cas, on recueille principalement de l'isobutylidène-acétone retransformable en pyrazoline par action de l'hydrazine. Dans le second cas, l'huile cétonique obtenue se transforme presque *intégralement* au contact du même réactif en portions aziniques. Il s'agit donc non d'une cétone α-β non saturée, et, par conséquent, pas de l'isobutylidène-acétone, mais bien plutôt d'une cétone β-γ éthylénique, en l'espèce la méthyl-2 hexène-2 one-5.

Ainsi, il ne paraît pas y avoir identité absolue entre les résidus de préparation de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline et les produits d'oxydation de cette même pyrazoline. Les quantités importantes de méthyl-2 hexène-2 one-5 que fournissent ces résidus par hydrolyse sulfurique (10) semblent bien plutôt indiquer que cette cétone correspond, du moins partiellement, à une cétazine β-γ non saturée *initiale*. Celle-ci ne proviendrait pas simplement et uniquement d'une isomérisation de la cétazine α-β non saturée correspondant à l'isobutylidène-acétone et résultant de l'oxydation spontanée de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline. Elle proviendrait également, lors de la préparation de cette pyrazoline, de l'action de l'hydrazine sur la méthyl-2 hexène-2 one-5 qui souillerait toujours plus ou moins l'isobutylidène-acétone proprement dite dans le produit brut de condensation de l'isobutanal avec l'acétone.

Cette condensation paraît donc bien fournir *tout à la fois* l'isobutylidène-acétone et la cétone β-γ non saturée isomère. Je me propose d'ailleurs de revenir ultérieurement sur cette question.

Ayant entrepris d'autre part une étude semblable en ce qui concerne l'isoamylidène-acétone, j'ai déjà rassemblé un certain nombre d'observations relatives aux semicarbazones de cette cétone dont je crois pouvoir également isoler les deux formes cis et trans.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 15. — Dosage des constituants dans un mélange de liquides volatils par M. LEMARCHANDS.

(29.11.1930.)

Lorsqu'il s'agit d'un mélange de deux liquides purs, l'établissement d'une méthode de dosage n'offrira pas grande difficulté : la détermiuation de la constitution des mélanges liquides en équilibre peut se faire en observant simplement nne propriété physique du mélange en fonction des proportions des constituants. On peut

(10) Nous avons déjà signalé que de la semicarbazone (P. F. = 164°) provenant de l'huile cétonique fournie par l'hydrolyse sulfurique des résidus de préparation de la méthyl-3 isopropyl-5 pyrazoline, nous avions régénéré la cétone que nous présumions déjà être la méthyl-2 hexène-2 one-5 et pour laquelle nous trouvions : $Eb_{745} = 152°-153°$. *R.* M., = 34,37 (*R.* M., calculé = 34,07. Cette absence d'exaltation moléculaire nous avait aussi paru justifier la constitution attribuée à cette cétone). ECCOTT et LINSTEAD indiquent : Méthyl-2 hexène-2 one-5, $Eb_{30} = 72°-74°$. Isobutylidène-acétone cis, $Eb_{18} = 64°$. Isobutylidène-acétone trans. $Eb_{20} = 63°-65°$.

s'adresser à diverses propriétés du mélange : volume, chaleur de mélange, tension de vapeur, solubilité, point de congélation et d'ébullition, pression osmotique, chaleur spécifique, compressibilité, dilatation, etc.

On trace la courbe expérimentale de variation de la propriété considérée en fonction de la composition du système et il suffit ensuite de mesurer cette propriété pour obtenir immédiatement la constitution du mélange étudié (1).

Il est des cas cependant dans lesquels aucune de ces méthodes ne peut être utilisée; c'est ce qui se produit, en particulier lorsque le mélange volatil est absorbé par une substance solide. Je me suis trouvé dans ce cas lorsqu'il m'a été demandé de doser l'alcool et l'éther daus les pâtes des poudres B. Voici alors la méthode que j'ai mise au point pour cette détermination.

Principe. — Je provoque, dans le vide, la vaporisation complète de l'alcool et de l'éther contenus dans un poids donné de la pâte à examiner et je mesure.

1° La quantité de chaleur absorbée par cette vaporisation.

2° Le poids des substances vaporisées.

Si je désigne par Q la quantité de chaleur absorbée par la vaporisation d'un poids x d'alcool et d'un poids y d'éther, si a et e représentent respectivement les chaleurs de vaporisation totale de chacun de ces corps, si c est la capacité calorifique du calorimètre et des accessoires permettant la mesure, j'ai évidemment entre ces quantités les relations suivantes :

$$(1)\ Q = ax + ey + c$$
$$(2)\ p = x + y.$$

Il est nécessaire de connaître les valeurs a et e : elles ont été déterminées pour l'alcool et l'éther dans les conditions même où mes opérations étaient effectuées.

Appareil. — Il était constitué par un vase de Dewar argenté de 700 cc. de capacité, fermé par un bouchon de liège laissant passer :

a) un thermomètre à mercure au 1/10 de degré.

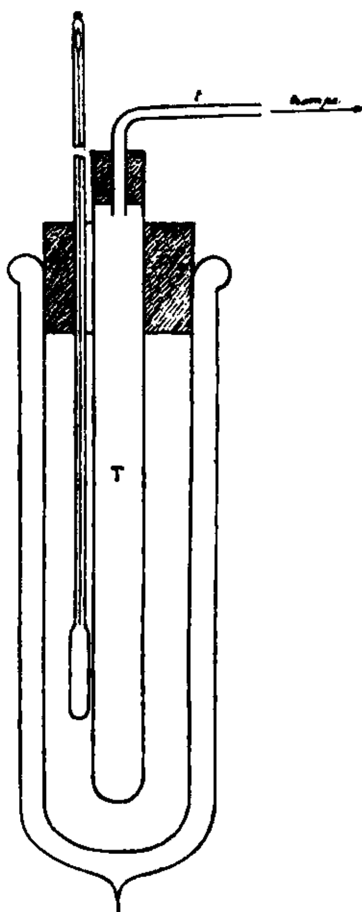
b) un tube d'aluminium T de 2 cm de diamètre et 20 cm de longueur, dans lequel était placé 20 gr. (2) de l'échantillon à analyser. Le tube doit être calculé de telle sorte que cet échantillon soit entièrement entouré par la masse d'eau chaude qu'on versera dans le vase de Dewar dans l'exécution de l'opération.

Ce tube, à paroi aussi mince que possible sera fermé par un bouchon de liège ou de caoutchouc traversé par un tube coudé *t* permettant de relier l'intérieur du tube T avec une bonne trompe à eau, puis si cela est nécessaire à une trompe à vapeur de mercure ou une pompe de Gaiffe. Ce tube d'aluminium ne doit pas dépasser de beaucoup le bouchon de liège fermant le tube de Dewar.

Marche d'une opération. — 1° Peser la substance à analyser dans le tube fermé T et introduire le tube T dans le bouchon du vase.

(1) Voir à ce sujet : Les méthodes physiques appliquées à la Chimie, p. 122 et suivantes. P. Job, G. Doin, éditeur.

(2) Poids approximatif, mais mesuré à 0gr,01 près.



2° Echauffer le vase de Dewar, au moyen de vapeur d'eau (coiffer avec le vase) le col d'un ballon où bout de l'eau distillée et y verser ensuite une masse d'eau bouillante d'environ 400 à 450 gr. (pesée à 1 gr. près).

3° Fermer immédiatement le vase avec le bouchon portant le thermomètre au 1/10 de degré et le tube T, le réservoir du thermomètre se trouvant au milieu de la masse liquide.

4° Agiter l'appareil et noter la température sensiblement constante donnée par le thermomètre (température voisine de 100° : 97 environ), noter simultanément le temps.

5° Joindre alors le tube *t* à la trompe et créer le vide.

6° Agiter constamment l'appareil et noter l'abaissement de la température en fonction du temps (toutes les minutes par exemple) jusqu'à ce que cet abaissement soit sensiblement constant (environ 35 à 40 minutes).

7° Peser après refroidissement le tube T.

8° Tracer sur papier millimétré la courbe de variation de la température en fonction du temps. Elle présente évidemment sa convexité vers les axes de coordonnées, la température décroît rapidement au début puis plus lentement, elle subit ensuite une chute qui se représente linéairement en fonction du temps.

Cette chute correspond alors aux pertes de chaleur de l'appareil.

En prolongeant la droite D terminant la courbe jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées, on obtient immédiatement la

correction de température due aux pertes de chaleur de l'appareil pendant l'expérience (3). La chute de température correspondant à l'absorption de chaleur due à la vaporisation de l'éther et de l'alcool est donnée par la différence entre la température initiale de l'expérience et celle qu'on trouve au point d'intersection de la droite D avec l'axe des ordonnées.

Résultats obtenus. — La mise au point de la méthode précédente a été faite sur la pâte de coton poudre dissoute dans le mélange éthéro-alcoolique. Ces pâtes, pour connaître leur teneur en matières volatiles, sont soumises pendant 20 heures à l'action d'une température de 110°. Après ce temps elles présentent un aspect très racorni et une couleur noire qui doit être due à une décomposition partielle des éthers nitriques de la cellulose, qui libère de l'acide nitrique, lequel colore fortement la diphénylamine. On admet que la perte de poids représente la somme des quantités d'alcool et d'éther présentes dans la pâte analysée; je pense qu'elle représente plus que cela. L'extraction par le vide sous 7 mm. de Hg. m'a permis d'extraire 95 0/0 de la perte donnée par l'essai officiel à 110° pendant 20 heures : la pâte desséchée a gardé sa couleur primitive montrant qu'aucune dissociation de la matière ne s'est produite. J'estime que la méthode d'extraction que je propose donne mieux que la méthode officielle la teneur réelle des matières volatiles de la poudre. L'essai ne dure d'ailleurs qu'environ 2 heures, calculs, prise d'échantillon compris, au lieu de 20 heures, d'autre part il fournit les proportions d'alcool et d'éther contenues dans la pâte, tandis que l'essai officiel ne donne que la quantité globale de ces produits.

Précision des mesures. — Celles-ci comportent 3 pesées qu'on peut facilement réaliser avec une erreur inférieure à 1/500.

L'erreur peut porter plutôt sur les limites supérieure et inférieure de température. Dans les expériences faites l'écart de température était d'environ 10° avec une erreur possible de 3 dixièmes de degré pour la limite supérieure et 1/10 pour la limite inférieure, soit une erreur relative de 4/100 sur la quantité de chaleur mesurée. Le calcul montre que l'erreur commise sur les proportions d'alcool et d'éther calculées est de 1,2 0/0. Le pourcentage de chacune de ces substances serait donc connu à 1,2 0/0 près. L'erreur maximum ne doit pas dépasser 2 0/0.

Champ d'utilisation de la méthode. — La méthode se prêtant bien à la vaporisation complète des constituants des mélanges volatils, lorsque ceux-ci sont adsorbés par un solide, formant un milieu colloïdal, elle s'appliquera naturellement aux dosages des mélanges des liquides purs. Les chaleurs de vaporisation totale de l'alcool éthylique à 80° (262 c.) et de l'éther à 80° (126 c.) sont très élevées, les autres liquides ont généralement des chaleurs de vaporisation plus faible. On ne sera donc limité que par la température d'ébullition des mélanges. Pour que la vitesse d'évaporation du mélange soit telle que l'opération de la vaporisation ne dure pas trop long-

(3) La température extérieure du vase ne change pas sensiblement pendant l'expérience de sorte qu'il est possible d'admettre la correction, qui est faible d'ailleurs, sous la forme proposée.

temps, il sera nécessaire que l'écart de température entre le point d'ébullition de la substance vaporisée et la température finale de l'eau dans le vase de Dewar soit assez considérable. L'emploi du vide dans l'expérience permet évidemment d'augmenter les chances d'application de la méthode.

Il est cependant nécessaire d'observer que le principe sur lequel elle repose admet que la chaleur de vaporisation est une propriété additive. Or le mélange des liquides donne quelquefois lieu à des effets thermiques positifs ou négatifs. Il est bien évident que dans ces cas la méthode donnera des résultats erronés. Il faudra alors les corriger si on connaît les chaleurs de mélange des deux liquides. Inversement si ces chaleurs ne sont pas connues, la courbe des chaleurs de vaporisation des mélanges de deux liquides volatils faits en diverses proportions permettra de déterminer les chaleurs de mélange si on connaît les chaleurs de vaporisation totale de chacun des liquides.

Je me réserve d'ailleurs d'étudier cette dernière question.

(Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 16. — Etude de la réaction de Spacu. — Méthodes de dosage volumétrique du cuivre basées sur cette réaction; par M. J. GOLSE.

Spacu a institué, pour le dosage du cuivre, une méthode basée sur la propriété que possèdent les sels de cuivre-II de donner, en présence de pyridine et d'un sulfocyanate alcalin, un précipité vert de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine $(SCN)^2[Cu(C^5H^5N)^2]$ (1).

Très soluble dans le chloroforme, qu'il colore en vert émeraude, le précipité peut être facilement enlevé au moyen de ce solvant; la solution chloroformique, évaporée, laisse un résidu qui est pesé, soit directement, soit après transformation en oxyde de cuivre, par incinération.

Pour effectuer cette réaction, on additionne d'abord de pyridine la solution d'un sel de cuivre : il se forme un précipité d'hydroxyde de cuivre que dissout un excès de réactif. Le mélange, coloré en bleu indigo, contient alors le cuivre à l'état d'ions cupripyridinés $[Cu(C^5H^5N)^n]^{++}$. On y verse ensuite une solution de sulfocyanate alcalin; le précipité vert se forme immédiatement.

La réaction nécessite, pour être complète, que le sulfocyanate soit en grand excès par rapport au cuivre, sinon, une fraction de celui-ci reste dissoute.

(1) G. Spacu, Une nouvelle réaction très sensible pour le cuivre, le sulfocyanogène et la pyridine, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 5.1922, t. 1, p. 284. — Une nouvelle méthode microchimique pour le dosage du cuivre, *Ibid.*, 5.1922, t. 1, p. 296. — Une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage du cuivre, *Ibid.*, 11.1922, t. 1, p. 352; G. Spacu et J. Dick, méthode rapide de dosage du cuivre, *Zeit. anal. Ch.*, 1927, t. 71, p. 185.

Si la quantité de sulfocyanate introduite ne dépasse que légèrement celle qui correspond à la formule du précipité, la solution tiltrée reste faiblement colorée en bleu, par la présence d'ions cupripyridinés, qui subsistent avec l'excès de sulfocyanate. Avec un plus grand excès, les solutions sont incolores; cependant, elles n'en contiennent pas moins une petite quantité de cuivre, qu'il est aisé de mettre en évidence à l'aide d'un peu de chloroforme : la solubilité du sulfocyanate complexe dans ce liquide favorise sa formation, à partir du cuivre resté en solution et de quantités correspondantes de sulfocyanate et de pyridine. Après agitation, le cloroforme se sépare coloré eu vert.

Avec, pour une même dose de cuivre, des quantités variables de sulfocyanate alcalin, on constate que la teinte prise par le chloroforme est d'autant plus faible que le sulfocyanate est intervenu en plus grand excès.

Ainsi, la formation du complexe de Spacu suit une marche analogue à celle d'une réaction que limite la réaction de dissociation inverse, et pour laquelle, conformément à la loi d'action de masse, la tendance à la dissociation est atténuée par un excès de réactif. Il en résulte que si l'on augmente la concentration en sulfocyanate alcalin, l'équilibre se déplace dans le sens de la précipitation; avec un excès suffisant, la totalité du cuivre se trouve pratiquement combinée.

La très faible solubilité du précipité contribue également à laisser en solution une minime quantité de enivre. Cette quantité est encore accrue sous l'influence de la pyridine; cette base décompose partiellement le sulfocyanate alcalin dont elle déplace l'hydroxyde; or, les alcalis décomposent le précipité. Une petite quantité de cuivre échappe donc, de ce fait, à la transformation en sulfocyanate complexe.

La quantité de pyridine et la dilution restant les mêmes, en présence de quantités variables de cuivre, la petite fraction de ce métal qui reste en solution sous l'influence de la pyridine, et en raisou de la solubilité du précipité, est constante; seule varie celle qui dépend de la concentration en sulfocyanate alcalin.

Dans le but d'adapter la réaction de Spacu au dosage volumétrique du cuivre, j'ai entrepris de déterminer, pour des quantités fixes de pyridine et de sulfocyanate alcalin, mais avec des poids variables de cuivre, les quantités de sulfocyanate restées en excès. On peut apprécier ainsi, jusqu'à quelle limite, la précipitation tend à s'effectuer dans les conditions théoriques.

La question a été déjà envisagée par L. Cuny (2), qui a utilisé, pour déterminer le sulfocyanate non précipité, l'action oxydante du permanganate de potassium en milieu sulfurique. Son étude l'a conduit à une méthode de dosage assez simple, puisqu'elle se ramène à un titrage manganimétrique, mais restreinte dans son application, par des limites de concentration en métal, en deçà desquelles les chiffres qu'elle fournit sont aberrants.

(2) L. Cuny, Dosage manganimétrique du cuivre, *Journ. de Ph. et de Chim.* (7), 1924, t. 30, p. 240.

Si le sulfocyanate est en trop grand excès par rapport au cuivre, la précipitation de celui-ci en entraînerait une quantité supérieure à celle que comporte la formule du complexe; au contraire, avec un excès insuffisant, la précipitation intégrale du métal n'est pas assurée.

Or, l'emploi de la méthode manganimétrique, pour titrer le sulfocyanate non fixé par le cuivre, inspire certaines réserves sur les conclusions qui précèdent.

D'abord, l'oxydation de l'acide sulfocyanate par le permanganate est incomplète. J'ai montré, que même en augmentant, pour faciliter cette oxydation, la concentration en acide sulfurique, ou encore, en faisant intervenir le permanganate en excès, on ne parvenait pas à réglementer la réaction et à la faire cadrer avec l'équation d'oxydation théorique (3).

Une fraction de l'excès de sulfocyanate échappe donc au titrage; en attribuant sa disparition à la formation du précipité, on est amené, par conséquent, à trouver une dose de cuivre trop élevée.

D'autre part, si le sulfocyanate alcalin n'est pas en excès suffisant pour assurer la stabilité du complexe, la précipitation du cuivre est incomplète et la solution reste plus concentrée en sulfocyanate que ne le prévoit l'équation théorique. Si l'on admet que la précipitation s'est bien effectuée conformément à cette équation, un titrage *exact* du sulfocyanate conduirait nécessairement, pour le dosage du cuivre, à un résultat trop faible. Cette erreur s'oppose donc à celle qu'entraîne le dosage manganimétrique du sulfocyanate; du rapport qui existe entre les valeurs de chacune d'elles, dépend l'accord des résultats obtenus avec les doses de cuivre en expérience.

Ainsi, envisageons une série de titrages manganimétriques effectués après précipitation de doses croissantes de cuivre par une même quantité de sulfocyanate :

1° Tant que la concentration en sulfocyanate reste suffisante pour que la formation du complexe soit sensiblement intégrale, autrement dit, tant que le cuivre se trouve en assez petite proportion par rapport au sulfocyanate, l'erreur de titrage n'est pas compensée et les résultats calculés sont trop élevés.

2° A mesure que la dose de cuivre augmente et cesse d'entraîner la précipitation d'une quantité proportionnelle de sulfocyanate, l'écart entre le cuivre calculé et le cuivre en expérience diminue. Il ne s'annule qu'à partir d'une dose de cuivre déterminée, pour laquelle la quantité de sulfocyanate qui dépasse l'excès théorique compense celle qui échappe au titrage. C'est donc à partir de concentrations en cuivre pour lesquelles les résultats devraient être trop faibles, que ces résultats tendent à s'accorder avec les chiffres théoriques.

3° Enfin, les résultats ne s'abaissent au-dessous de ces chiffres, que lorsque la dose de cuivre continuant à augmenter, c'est l'erreur due à l'instabilité du complexe qui l'emporte.

4° Il faut encore observer que la pyridine est faiblement oxydée

(3) J. Golse, Observations sur le dosage manganimétrique des sulfocyanates, *Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1929, p. 226.

par le permanganate (4), et que sa présence apporte, par conséquent, une perturbation de plus au dosage du sulfocyanate.

Le titrage manganimétrique du sulfocyanate en excès ne se prête donc pour le dosage du cuivre, qu'à une méthode empirique, valable seulement, ainsi que l'a reconnu Cuny, si l'on réalise des conditions de concentration bien déterminées, afin que les diverses causes d'erreur qui viennent d'être énumérées se compensent.

En opérant à la dilution de 50 cc. avec $0^{cc},5$ de pyridine et 10 cc. de solution décinormale de sulfocyanate d'ammonium, on ne parviendrait à des résultats satisfaisants que pour des doses de cuivre comprises entre 10 et 27 milligrammes. Les plus grandes divergences signalées par Cuny apparaissent quand le métal est en très petite quantité par rapport au sulfocyanate : les chiffres sont alors beaucoup trop élevés. Ainsi, pour ne citer qu'un seul des résultats de Cuny, l'erreur commise en excès, pour un essai comportant 2 mg. de cuivre, est de 28,5 0/0.

Or, des dosages gravimétriques effectués aux mêmes conditions de concentration, ne donnent pas lieu à ces différences, et il est légitime d'imputer celles-ci au choix du procédé manganimétrique pour le titrage du sulfocyanate.

I. — *Méthode rapide de dosage du cuivre.*

Pour rechercher la limite de concentration en cuivre, jusqu'à laquelle, une même quantité de pyridine et de sulfocyanate alcalin donnent une précipitation pratiquement complète, on peut doser le sulfocyanate en excès par la méthode classique de Charpentier-Vohlard. En plus de l'avantage d'être rapide, elle permet d'opérer en présence de quantités assez considérables de sulfocyanate et se prête, de ce fait, à l'étude d'une série d'essais suffisamment étendue.

On verra dans quelles conditions cette détermination peut conduire, pour le dosage du cuivre à des résultats exacts.

Mode opératoire. — Chaque essai comporte 25 cc. de solution décinormale de sulfocyanate d'ammonium. La limite théorique de précipitation, sous forme de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine, qui correspond à cette quantité de réactif se trouve pratiquement atteinte avec $0^{gr},07946$ de cuivre.

Les doses de cuivre en expérience sont mesurées en volume, à partir de solutions de sulfate de cuivre cristallisé, l'une à $3^{gr},9259$ par litre, et contenant $0^{gr},001$ de métal par centimètre cube, l'autre de concentration double.

Après précipitation du cuivre, on détermine la quantité de sulfocyanate non entraînée, en ajoutant, à un certain volume de liquide filtré, de l'azotate d'argent en excès, puis en titrant l'excès de ce dernier, au moyen d'une solution N/20 de sulfocyanate d'ammonium, en présence d'alun de fer.

La pyridine retarde légèrement le virage, mais, comme cette base est introduite en quantité fixe dans tous les essais, il est facile

(4) M. Délépine, Oxydation permanganique de la pyridine et du noyau pyridique, *Bull. Soc. Ch.*, 1927, t. 41, p. 390.

d'éliminer cette erreur. On effectue d'abord un essai témoin, sans cuivre, dans les conditions suivantes :

Dans un ballon jaugé de 110 ce. on introduit 1 cc. de pyridine et 25 cc. de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium. On complète au volume du ballon avec de l'eau distillée exempte de cuivre, préparée par distillation dans un appareil en verre ; on agite et on verse 100 cc. de ce mélange dans une fiole de 250 cc. On y ajoute successivement 5 cc. d'acide azotique concentré, 25 cc. de solution N/10 d'azotate d'argent, puis 1 cc. d'une solution saturée à froid d'alun de fer. L'excès d'azotate d'argent est finalement titré au moyen de la solution N/20 de sulfocyanate d'ammonium.

Remarque. — Il est essentiel de ne pas inverser l'ordre d'introduction de l'acide azotique et de la solution argentique. Si l'on verse en effet celle-ci la première, le mélange prend une teinte brune qui est l'indice d'une altération du sel d'argent. Cette perturbation est due à ce que de l'ammoniaque libre, provenant de l'action de la pyridine sur le sulfocyanate d'ammonium, réagit sur une petite quantité d'azotate d'argent et en déplace le métal à l'état d'hydroxyde. Le précipité d'hydroxyde adsorbé par celui de sulfocyanate d'argent, persiste, même après addition d'acide azotique. L'azotate d'argent n'est pas décomposé, si on le verse dans le liquide rendu exempt d'ammoniaque libre, par addition préalable d'acide azotique.

Soit n le nombre de centimètres cubes de sulfocyanate N/20 utilisés pour précipiter l'azotate d'argent en excès, on a :

$$\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2} = 25$$

Pour le titrage d'un poids x de cuivre, on opère dans des conditions identiques. La liqueur cuivrique est introduite dans un ballon jaugé de 110 cc., puis additionnée de 1 cc. de pyridine et de 25 cc. de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium. Après avoir complété à 110 cc., on agite et on filtre, en repassant les premières portions de liquide, souvent troublées par un peu de précipité.

100 cc. de filtrat sont versés dans une fiole de 250 cc. et additionnés de 5 cc. d'acide azotique, de 25 cc. d'azotate d'argent N/10 et de 1 cc. de solution d'alun de fer, puis, l'on titre comme précédemment l'argent en excès, à l'aide de la solution N/20 de sulfocyanate.

Soit N le nombre de centimètres cubes nécessités par ce titrage.

En passant à l'état de complexe insoluble, 1 atome-gramme de cuivre, soit $63^{gr},57$, entraîne 2 molécule-grammes de sulfocyanate d'ammonium ; 1 cc. de solution N/10 de sulfocyanate correspond donc à :

$$\frac{0,006357}{2} \text{ g. de cuivre}$$

En tenant compte de la dilution et de la fraction de la prise

d'essai prélevée en vue du titrage, on doit avoir :

$$\frac{100}{110}\left(25 - \frac{2}{0,006357}x\right) + \frac{N}{2} = 25$$

En égalant les quantités de sulfocyanate qui, dans chacun des deux essais, correspond à la même quantité d'azotate d'argent, on a :

$$\frac{100}{110}\left(25 - \frac{2}{0,006357}x\right) + \frac{N}{2} = \frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2}$$

On en déduit :

$$\frac{100}{110} \cdot \frac{2}{0,006357}x = \frac{N - n}{2}$$

d'où :

$$x = 0,0017482\,(N - n)$$

En suivant le mode opératoire indiqué ci-dessus, on commet la même erreur dans la détermination des volumes N et n ; cette erreur disparaît de leur différence et n'intervient pas dans le calcul.

Le Tableau suivant indique les quantités de cuivre précipitées à partir de différents poids de ce métal :

TABLEAU I.

Poids x de cuivre en expérience (en gr.)	Volume de $SCNNH^4$ $n/20$ employé (en cc.)	$N - n$ (en cc.)	Poids a de cuivre précipité	Aspect du liquide filtré
0 (témoin)	$n =$ 4,8			
0,005	N = 7,5	2,7	0,00472	incolore
0,010	10,35	5,55	0,00970	—
0,015	13,15	8,35	0,01460	—
0,020	15,9	11,1	0,01941	—
0,025	18,7	13,9	0,02430	—
0,030	21,45	16,65	0,02907	—
0,035	24,3	19,5	0,03409	—
0,040	27,1	22,3	0,03899	—
0,045	29,95	25,15	0,04397	—
0,050	32,7	27,9	0,04878	—
0,055	35,45	30,65	0,05358	—
0,060	38,15	33,35	0,05830	sensibl. incolore.
0,065	40,85	36,05	0,06381	—
0,070	43,5	38,7	0,06766	légèrement bleuté.
0,075	46,0	41,2	0,07203	nettement bleuté
0,080 (5)	47,85	43,05	0,07526	bleu pâle.

(5) Cette quantité est sensiblement égale à celle qui théoriquement correspond à 25 cc. de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium.

Aucun des chiffres trouvés ne dépasse la dose de cuivre en expérience, même aux plus fortes concentrations en cuivre, pour lesquelles la méthode appliquée par Cuny donnait des excès très élevés. Tous, au contraire, sont inférieurs aux quantités théoriques.

Si l'on considère la différence entre les volumes de solution titrée, relatifs à deux essais consécutifs, différence qui correspond à un excès de 0gr,005 entre les poids de cuivre mis en expérience, on voit que sa valeur demeure à peu près constante, tant que la dose de cuivre ne dépasse pas 0gr,055. Elle est sensiblement égale à 2cc,8, volume inférieur de 2 0/0 environ à celui qui correspond théoriquement à 0gr,005 de métal, soit 2cc,86. La proportion de cuivre transformé en sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine, dans les conditions expérimentales réalisées, serait donc très voisine de 98 0/0.

Par contre, on trouve une valeur moindre, pour la différence N-*n*, qui mesure le cuivre précipité dans le premier essai, bien que la dose de cuivre en expérience, à laquelle correspond cette différence, soit elle aussi de 0gr,005.

L'écart observé, qui atteint 0cc,15, tient à la fraction de cuivre dont l'ammoniaque libérée par la pyridine empêche la transformation en complexe, ainsi qu'à la légère solubilité du précipité.

Or, la concentration en pyridine est sensiblement la même dans tous les essais, car la quantité combinée au cuivre est négligeable par rapport à celle qui reste en excès; la dilution elle-même est invariable. L'erreur prend donc dans chaque cas une valeur constante. Elle disparaît des résultats obtenus, si l'on ajoute 0cc,15 aux volumes mesurés, N. Les différences, N-*n*, ainsi corrigées, sont alors, aux erreurs d'expérience près, proportionnelles aux quantités de cuivre introduites, pourvu que la dose de 0gr,055 ne soit pas dépassée.

Au-dessous de cette dose et dans les conditions expérimentales réalisées, on vient de voir qu'environ 2 0/0 de cuivre échappe à la précipitation. Il y a lieu de déterminer si cette limite à la formation du complexe, limite qui tient à sa tendance à la dissociation, dépend de la concentration en sulfocyanate ou de celle en pyridine.

Influence de la concentration en sulfocyanate. — La dose de cuivre, la concentration en pyridine et la dilution restant les mêmes, l'influence exercée sur la précipitation du complexe par des excès variables de sulfocyanate est nettement appréciable.

Deux séries d'expériences comportant chacune une dose fixe de cuivre et un même volume de pyridine ont été effectuées, avec des volumes variables de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium; le volume total est toujours resté fixé à 110 cc.

Soit un essai dans lequel on a introduit, en présence d'un poids x de cuivre, V cc. de sulfocyanate N/10 :

Dans 100 cc. de filtrat, on verse un volume d'azotate d'argent N/10 égal au volume V précédemment mesuré, de sulfocyanate. Si le titrage de l'excès d'argent nécessite N cc. de sulfocyanate N/20, on a :

$$\frac{100}{110}\left(V - \frac{2}{0,006357}\,x\right) + \frac{N}{2} = V \qquad (1)$$

L'essai témoin, sans cuivre, effectué en ajoutant 25 cc. d'azotate d'argent N/10 à 100 cc. d'une dilution, à 110 cc., de 25 cc. de sulfocyanate N/10 et de 1 cc. de pyridine, ayant nécessité n cc. de solution N/20 de sulfocyanate, on a pour cet essai :

$$\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2} = 25 \qquad (2)$$

En multipliant tous les termes de cette égalité par $\frac{V}{25}$, on a :

$$\frac{V}{25}\left(\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2}\right) = V \qquad (2')$$

Exprimons l'égalité des quantités de sulfocyanate, qui, d'après (1) et (2'), correspondent au même volume V d'azotate d'argent N/10 :

$$\frac{100}{110}\left(V - \frac{2}{0,006357}\,x\right) + \frac{N}{2} = \frac{V}{25}\left(\frac{100 \times 25}{110}\;\frac{n}{2}\right)$$

on en tire :

$$\frac{100}{110}\,\frac{2}{0,006357}\,x = \frac{1}{2}\left(N - \frac{V}{25}\,n\right)$$

d'où :

$$x = 0,0017482\left(N - \frac{V}{25}\,n\right)$$

Voici les résultats obtenus avec $0^{gr},030$ et $0^{gr},050$ de cuivre :

TABLEAU II.

$n = 4^{cc},8$ — Cuivre en expérience ... $0^{gr},030$ — Pyridine ... 1 cc.				$n = 4^{cc},8$ — Cuivre en expérience ... $0^{gr},050$ — Pyridine ... 1 cc.			
Volume V de $SCNNH^4$ n/10 (en cc.)	N (en cc.)	$N - \frac{V}{25}n$ (en cc.)	cuivre précipité (en gr.)	Volume V de $SCNNH^4$ n/10 (en cc.)	N (en cc.)	$N - \frac{V}{25}n$ (en cc.)	cuivre précipité (en gr.)
10	18,1	16,2	0,02832				
15	19,25	16,55	0,02893				
20	20,5	16,65	0,02907	20	31,6	27,75	0,04351
25	21,45	16,65	0,02907	25	32,7	27,9	0,04878
30	22,45	16,7	0,02919	30	33,7	27,95	0,04886
35	23,45	16,75	0,02928	35	34,65	27,95	0,04886
40	24,45	16,75	0,02928	40	35,7	28,0	0,04895
45	25,45	16,8	0,02937	45	36,7	28,05	0,04904
50	26,4	16,8	0,02937	50	37,7	28,1	0,04912

Ces résultats montrent très nettement que la réaction ne tend à être complète que si le précipité formé se trouve en présence d'un assez grand excès de sulfocyanate d'ammonium. Sans que la précipitation soit rendue totale, lorsqu'on augmente cet excès, la différence de plus en plus faible qu'on observe entre le résultat obtenu et le chiffre théorique, arrive à ne pas dépasser sensiblement celle qui correspond à la solubilité du complexe et à l'influence qu'exerce indirectement sur lui la pyridine.

Influence de la concentration en pyridine. — Si pour une même dose de cuivre et un même volume de solution N/10 de sulfocyanate, on introduit des quantités variables de pyridine, la dilution restant la même, la proportion de cuivre précipité ne subit pas de modification appréciable, tant que la pyridine n'atteint pas une concentration suffisante pour exercer une action dissolvante sur le précipité.

A la dilution de 110 cc. et avec $0^{gr},050$ de cuivre, 25 cc. de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium, et des quantités de pyridine variant de $0^{cc},5$ à 2 cc., les résultats obtenus ont une valeur sensiblement constante ; ils s'abaissent quand on dépasse 2 cc.

Il n'y a donc pas à modifier la dose de 1 cc. de pyridine adoptée dans les expériences précédentes.

En définitive, la concentration de 1 cc. de pyridine étant conservée, on tend, si l'on augmente la concentration en sulfocyanate d'ammonium, vers une réaction plus complète, et la fraction de cuivre non précipitée diminue, sans toutefois s'annuler complètement.

Pour la réalisation pratique des dosages, on ne peut guère mettre en expérience, plus de 25 cc. de solution décinormale de sulfocyanate.

Avec ce volume de solution sulfocyanique et 1 cc. de pyridine, et en opérant à la dilution de 110 cc. comme dans les expériences relatées dans le Tableau I, nous avons vu qu'il suffisait de majorer de 0,15, le nombre N de centimètres cubes de solution N/20 de sulfocyanate, utilisés dans chaque titrage, pour corriger l'erreur due à la solubilité du précipité et à l'influence de l'ammoniaque libérée par la pyridine. Les différences N-n ainsi augmentées de 0,15, sont alors proportionnelles aux doses de cuivre en expérience, pourvu que celles-ci ne dépassent pas $0^{gr},055$.

Toutefois, comme la réaction n'est pas tout à fait complète, puisque, à $0^{gr},005$ de cuivre correspond un volume de solution N/20 de sulfocyanate sensiblement égal à $2^{cc},8$, au lieu du volume théorique, qui est de $2^{cc},86$, on devra remplacer le facteur théorique, $0^{gr},0017482$, par un facteur corrigé, obtenu en augmentant le premier de 2 0/0, soit, $0^{gr},001784$.

Les différences corrigées, N-n+0,15, multipliées par ce facteur, conduisent alors à des résultats qui concordent avec les poids de cuivre en expérience.

En appliquant le calcul aux données expérimentales contenues dans le Tableau I, on a en effet les chiffres suivants :

TABLEAU III.

Poids x de cuivre en expérience (en gr.)	Volume de $SCNNH^4$ n/10 employé (en cc.)	$N - n + 0,15$ (en cc.)	Poids a de cuivre calculé (en gr.)
0 témoin	$n =$ 4,8		
0,005	$N =$ 7,5	2,85	0,00508
0,010	10,35	5,7	0,01016
0,015	13,15	8,5	0,01516
0,020	15,9	11,25	0,02007
0,025	18,7	14,05	0,02507
0,030	21,45	16,8	0,02997
0,035	24,3	19,65	0,03506
0,040	27,1	22,45	0,04005
0,045	29,95	25,3	0,04514
0,050	32,7	28,05	0,05004
0,055	35,45	30,8	0,05495
0,060	38,15	33,5	0,05976
0,065	40,85	36,2	0,06458
0,070	43,5	38,85	0,06931
0,075	46,0	41,35	0,07377
0,080	47,85	43,2	0,07707

La méthode qui vient d'être exposée permet donc d'effectuer très rapidement le dosage du cuivre dissous à l'état de sels de cuivre-il, à l'exception toutefois du chlorure et du bromure. Dans des conditions expérimentales identiques à celles qui ont été adoptées pour cette étude, elle est applicable à des doses de métal ne dépassant pas 0gr,055 à 0gr,060, ainsi qu'il résulte des chiffres contenus dans le Tableau précédent. Cette limite dépend bien entendu, du maintien de ces conditions : En introduisant le sulfocyanate à des concentrations différentes, on modifierait nécessairement l'équilibre qui s'établit entre le complexe et ses constituants.

Il convient d'observer que le cuivre n'est pas seul à fournir un complexe insoluble avec la pyridine et les sulfocyanates alcalins. Cette propriété appartient également au zinc, au cadmium, au nickel, au cobalt. La présence de ces métaux Impose donc une séparation préalable du cuivre.

II. — *Méthode de dosage applicable à de très petites quantités de cuivre.*

Quand les doses de cuivre sont de l'ordre de grandeur de celles qui ont été envisagées précédemment, la mesure argentimétrique du sulfocyanate comporte une sensibilité suffisante pour permettre

un dosage correct. Des doses inférieures exigent une sensibilité plus élevée. On peut alors faire appel à la méthode que j'ai fait connaître, basée sur l'application des propriétés oxydantes des solutions alcalines d'hypobromite de sodium à l'égard des sulfocyanates, et dans laquelle, la détermination de l'hypobromite non réduit par le sulfocyanate permet de calculer la quantité de celui-ci (6). J'ai d'ailleurs utilisé déjà cette méthode pour le dosage du cuivre, après précipitation de ce métal sous forme de sulfocyanate de cuivre-I.

L'excès d'hypobromite étant titré par iodométrie, l'équation fondamentale sur laquelle repose la méthode :



$$SCNK + 4BrONa + 2HONa = SO^4Na^2 + CNOK + 4BrNa + H^2O$$

montre qu'une molécule de sulfocyanate alcalin réduit 4 molécules d'hypobromite, susceptibles elles-mêmes de libérer 8 atomes d'iode, à partir d'une molécule d'iodure alcalin. Comme la formation du complexe de Spacu nécessite 2 molécules de sulfocyanate alcalin par atome de cuivre, on fait donc correspondre 16 atomes d'iode à 1 atome de cuivre. La solution décinormale de thiosulfate de sodium, employée pour mesurer l'iode libéré, est ainsi amenée à se comporter comme une solution N/160 par rapport au cuivre : 16 cc. de cette solution correspondent alors à $0^{gr},006357$ du métal, et 1 cc. à $0^{gr},0003973$.

C'est ce facteur théorique qui serait applicable, pour le dosage du cuivre, si la précipitation était conforme à l'équation théorique. Comme elle n'est qu'approchée, on devra modifier ce facteur pour tenir compte de la fraction de métal qui échappe à la réaction de Spacu, et n'entraîne pas, par conséquent, la précipitation d'une quantité correspondante de sulfocyanate.

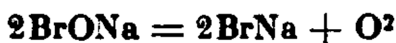
Pour déterminer les conditions pratiques d'application de la méthode, j'ai introduit le cuivre, la pyridine et le sulfocyanate à des concentrations voisines de celles qui avaient été réalisées dans les premières expériences.

La précipitation de quantités variables de cuivre est effectuée dans des ballons jaugés de 100 cc. avec 1 cc. de pyridine et 25 cc. de solution N/10 de sulfocyanate alcalin. Ici, j'ai remplacé pour ne pas être obligé de faire intervenir en trop grandes quantités, la solution d'hypobromite et la liqueur titrée de thiosulfate, le sulfocyanate d'ammonium par celui de potassium. Le premier, en effet, a l'inconvénient de réduire, en plus de la quantité d'hypobromite qu'il faut pour oxyder son groupement sulfocyanique, une quantité supplémentaire, correspondant à sa teneur en ammoniaque.

Le sulfocyanate resté en solution ne peut être dosé qu'en l'absence de pyridine, qui s'oxyde en partie au contact de l'hypobromite. Il est donc nécessaire, avant de faire intervenir ce réactif, de chasser la pyridine en excès, contenue dans le liquide destiné au titrage.

(6) J. Golse, Oxydation de sulfocyanates par l'hypobromite de sodium. Application à leur dosage, *Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1929, p. 221. — Précipitation complète du cuivre à l'état de sulfocyanate de cuivre-I. Application de la méthode de dosage des sulfocyanates à sa détermination volumétrique, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 655.

D'autre part, il y a à tenir compte de la présence, dans ce liquide, de la fraction de cuivre restée dissoute. Les sels de cuivre, même à de très faibles concentrations, catalysent la décomposition de l'hypobromite, qui se détruit avec perte d'oxygène suivant l'équation :



$$2BrONa = 2BrNa + O^2$$

A la réduction de l'hypobromite par le sulfocyanate qu'on se propose de déterminer, s'ajoute donc la destruction d'une quantité supplémentaire de réactif. Cette perturbation a pour effet de conduire à un résultat trop élevé pour la mesure du sulfocyanate en excès, et par suite, à un chiffre trop faible, pour le dosage du cuivre précipité.

L'influence des traces de cuivre restées en solution s'exerce à un degré variable suivant les conditions de l'expérience; elle est favorisée par une élévation de température; en outre, elle dépend de la dilution. Si l'on augmente celle-ci, ce qui revient à élever la concentration du catalyseur et celle de l'hypobromite, la décomposition de ce dernier se trouve notablement accélérée.

Comme la quantité de cuivre qui échappe à la précipitation est sensiblement proportionnelle à la dose de cuivre en expérience, on voit que la vitesse d'altération de l'hypobromite augmente avec cette dose. Par suite, même en opérant avec une quantité fixe, d'hypobromite, à une température et à une dilution également fixes. l'erreur due au cuivre atteint des valeurs variables, suivant la quantité de métal soumise au dosage.

Fleury a observé que l'iode à l'état d'iodure entrave la catalyse exercée par le cuivre sur la destruction de l'hypobromite de sodium (7). D'après ses expériences, la présence d'iodure de potassium, à la concentration de 1 p. 1.000, dans une solution d'hypobromite de sodium correspondant à 8^{cc},5 de brome p. 200 cc. environ, annule l'action du cuivre, à la concentration de 1/100000, à la température de 37°-37°, même pendant un contact de 24 heures.

En additionnant d'iodure de potassium, la solution d'hypobromite, on peut donc rendre négligeable l'action du cuivre sur le dosage.

Je m'en suis assuré, aux dilutions réalisées, en procédant à quelques expériences dans lesquelles j'ai fait intervenir le cuivre et l'hypobromite à des concentrations voisines de celles qui doivent, en pratique, se rencontrer, pour le dosage du cuivre.

En précipitant, comme il a été indiqué précédemment, le cuivre à doser, préalablement additionné de pyridine, par 25 cc. de solution décinormale de sulfocyanate de potassium, et en complétant au volume de 100 cc., la mesure de la quantité de sulfocyanate en excès, peut être effectuée sur 20 cc. de filtrat. En opérant sur ce volume, on obtient une oxydation complète du sulfocyanate, avec 20 cc. d'une solution d'hypobromite de sodium préparée suivant la formule :

(7) P. Fleury, Sur la décomposition catalytique de la solution alcaline d'hypobromite de soude par le sulfate de cuivre. Action antagoniste de l'iode, *C. R. Ac. des Sc.*, 1920, t. 171, p. 957.

Brome..............................	1 cc.
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité = 1,32-1,36)...............	10 cc.
Eau distillée q. s. p..................	100 ce.

Pour que l'influence de la température et de la dilution restent invariables, il suffit d'opérer à température constante et à dilution fixe. C'est ce qui a eu lieu pour les expériences ci-après, dans lesquelles à une température déterminée, pour chaque série d'expériences, des quantités de cuivre et d'hypobromite variables, ont été diluées au volume de 50 cc.

Le choix de ces quantités a été fixé de la manière suivante :

Supposons un essai portant sur 0gr,010 du cuivre. Il reste après précipitation, 2 0/0 de cette quantité, dans les 100 cc. de solution; comme on prélève 20 cc. de celle-ci, ces 20 cc. renferment 0mg,04 de cuivre. Si l'on tient compte de la quantité d'hypobromite réduite par le sulfocyanate qui se trouve en excès dans le volume prélevé, il est facile de calculer celle qui subsiste après qu'on a fait réagir 20 cc. de la solution d'hypobromite. Cette quantité correspond à environ 11 cc. du réactif. On a donc en présence, 0mg,04 de cuivre et 11 cc. de solution d'hypobromite. Pour un essai comportant 0gr,050 de cuivre, on aurait, dans les mêmes conditions, 0mg,2 de cuivre et 16 cc. de solution; en partant de 0gr,075, on aurait 0mg,3 de cuivre et 19cc,3 de solution.

Voici ce qu'on obtient, pour le titrage de l'hypobromite, lorsqu'on dilue à 50 cc. avec de l'eau distillée exempte de cuivre, des quantités de réactif et des doses de cuivre de l'ordre des précédentes, le titrage étant effectué après addition, au bout de 15 minutes, de 10 cc. de solution d'iodure de potassium à 20 0/0, et de 10 cc. d'acide chlorhydrique étendu au 1/5, et à l'aide d'une solution décinormale de thiosulfate de sodium : Les expériences ont été faites : 1° avec la solution d'hypobromite non additionnée d'iodure; 2° avec la même solution additionnée de 0gr,20 d'iodure de potassium p. 100 cc. (Tableau IV).

Aux dilutions envisagées, et avec une solution d'hypobromite à 1 cc. de brome p. 100 cc., additionnée de 0gr,20 d'iodure de potassium p. 100 cc., l'erreur qui peut résulter de l'action catalytique du cuivre resté en solution, sur l'hypobromite, se trouve donc pratiquement annulée.

Les expériences exposées ci-après ont été effectuées avec la solution :

Brome..............................	5 cc.
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité = 1,32-1,36)...............	50 cc.
Eau distillée q. s. p..................	500 cc.

Mode opératoire. — Dans des ballons jaugés de 100 cc., on mesure des volumes de solution de sulfate de cuivre cristallisé, correspondant à des poids x de métal; on y ajoute 1 cc. de pyridine, 25 cc.

TABLEAU IV.

1°. — Solution de BrONa sans IK.					2°. — Solution de BrONa avec $0^{gr},20$ de IK pour 100 cc.				
Cuivre (en mgr.)	Eau distillée (en cc.)	Solution de BrONa (en cc.)	Vol. de $S^2O^3Na^2$ n/10 employé (en cc.)	Vol. de $S^2O^3Na^2$ n/10 calculé pour 20 cc. de BrONa (en cc.)	Cuivre (en mgr.)	Eau distillée (en cc.)	Solution de BrONa (en cc.)	Vol. de $S^2O^3Na^2$ n/10 employé (en cc.)	Val. de $S^2O^3Na^2$ n/10 calculé pour 20 cc. de BrONa (en cc.)
Température : 17°.									
0	30	20	75,65	75,65	0	30	20	75,45	75,45
0,04	40	10	37,75	75,5	0,04	40	10	37,7	75,4
0,2	35	15	56,6	75,47	0,2	35	15	56,6	75,47
0,3	30	20	75,2	75,25	0,3	30	20	75,4	75,4
Température : 32°									
0	30	20	75,1	75,1	0	30	20	75,4	75,4
0,04	40	10	37,45	74,9	0,04	40	10	37,75	75,5
0,2	35	15	55,75	74,35	0,2	35	15	56,55	75,4
0,3	30	20	73,6	73,6	0,3	30	20	75,3	75,3

de solution de sulfocyanate de potassium à 10 gr. par litre (solution sensiblement N/10), et on complète au volume du ballon avec de l'eau distillée exempte de cuivre. On agite ensuite et on filtre, en repassant les premières portions filtrées, jusqu'à ce que le liquide recueilli soit tout à fait limpide.

On mesure, d'antre part, dans un autre ballon de 100 cc., 25 cc. de la même solution de sulfocyanate et on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée.

Chacun des liquides filtrés, séparés du précipité de sulfocyanate de cuivre-li-dipyridine, est ensuite traité de la manière suivante :

On en prélève 20 cc. qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer, préalablement tarée à 1 décigramme près; on y ajoute $0^{cc},5$ de lessive d'hydroxyde de sodium, et, pour éliminer la pyridine, on fait passer un courant de vapeur d'eau. L'entraînement est largement assuré quand on a vaporisé dans chaque flacon 100 cc. d'eau environ. Il est important que le dispositif destiné à cette opération ne comporte ni bouchon, ni tube de caoutchouc, qui pourraient donner lieu à la production d'un peu d'hydrogène sulfuré, qui fausserait le dosage par l'hypobromite. Pendant la durée du passage de la vapeur, les fioles contenant le sulfocyanate doivent être

chauffées à l'aide de brûleurs réglés de telle sorte que le volume de liquide qu'elles renferment se maintienne à 20 cc. environ pendant la durée du traitement. On laisse ensuite refroidir, puis on ajoute de l'eau distillée en quantité suffisante pour que le poids de liquide soit porté à 30 grammes.

L'essai témoin, avec 20 cc. de la dilution de sulfocyanate, est lui-même amené à la même dilution par addition de 10 cc. d'eau distillée.

Les liquides ainsi préparés sont additionnés de 20 cc. de la solution d'hypobromite. On mélange et on laisse réagir pendant 15 minutes, au bout desquelles, on verse successivement 10 cc. d'une solution à 20 0/0 d'iodure de potassium, puis 20 cc. d'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

L'iode libéré est ensuite mesuré au moyen d'une solution décinormale de thiosulfate de sodium, en présence de 1 cc. d'empois d'amidon.

Si l'on a employé N cc. de cette solution pour le titrage d'un essai comportant un poids x de cuivre, n pour celui de l'essai témoin, le poids de cuivre auquel correspondent les 20 cc. de filtrat sur lesquels porte le titrage est égal à :

$$0,00039731\ (N - n)\ \text{grammes}$$

et celui qui correspond au poids x de cuivre en expérience,

$$0,00039731 \times 5\ (N - n)$$

soit :

$$0,001987\ (N - n)\ \text{grammes}$$

Les résultats obtenus sont les suivants (Tableau V).

Tous ces chiffres, inférieurs aux doses de cuivre en expérience, donnent lieu à des constatations analogues à celles qui résultent des dosages précédemment effectués, par la méthode de Charpentier-Vohlard :

Jusqu'à un poids de cuivre compris entre 0gr,055 et 0gr,060, la la différence entre les volumes N trouvés pour deux essais consécutifs, différence qui correspond par conséquent à 0gr,005 de cuivre, garde à peu près la même valeur ; celle-ci reste en moyenne égale à 2cc,468, inférieure de 2 0/0 environ, au volume théorique, 2cc,517.

Entre les volumes de solution de thiosulfate employé dans le premier essai, avec 0gr,005 de cuivre, et l'essai témoin, sans cuivre, la différence N-n, dont la valeur devrait être elle aussi égale à 2cc,468, n'est que de 2cc,25, d'où un écart de 0cc,2; cet écart mesure la fraction de cuivre restée dissoute sous forme de complexe sulfocyanique, ainsi que celle qui correspond à l'action sur ce complexe, de l'hydroxyde alcalin déplacé par la pyridine, à partir du sulfocyanate de potassium.

D'après les observations qui résultent de cette série de déterminations, la quantité de cuivre en expérience peut donc être calculée

TABLEAU V.

Poids x de cuivre en expérience (en gr.)	Volume de $S^2O^3Na^2$ $n/10$ employé (en cc.)	N — n (en cc.)	Poids a de cuivre précipité (en gr.)
0 (témoin)	n = 37,85		
0,005	N = 40,1	2,25	0,00447
0,010	42,55	4,75	0,00944
0,015	45,05	7,25	0,01441
0,020	47,55	9,7	0,01927
0,025	50,05	12,2	0,02424
0,030	52,5	14,6	0,02901
0,035	54,9	17,05	0,03388
0,040	57,3	19,5	0,03875
0,045	59,85	22,05	0,04381
0,050	62,25	24,45	0,04858
0,055	61,75	26,95	0,05355
0,060	67,15	29,35	0,05832
0,065	69,5	31,7	0,06299
0,070	71,85	34,05	0,06756

à partir de la différence N-n, relative à chaque essai, à condition de faire intervenir deux corrections :

La première consiste à ajouter 0,2 aux différences N-n, pour tenir compte de l'erreur due à la solubilité du complexe et à l'action de la pyridine; la seconde, à augmenter de 2 0/0 les résultats fournis en multipliant par le facteur théorique la différence ainsi corrigée. En pratique, il suffit de remplacer ce facteur par le facteur corrigé :

$$0,00039731 \times 1,02 = 0,00040526$$

Le poids de cuivre contenu dans les 20 cc. de filtrat soumis au dosage est alors :

$$0,00040526\ (N - n + 0,2)$$

et celui qui a été introduit comme prise d'essai,

$$x = 0,00040526 \times 5\ (N - n + 0,2) \text{ grammes}$$

soit :

$$x = 0,002026\ (N - n + 0,2) \text{ grammes}$$

Le calcul effectué à partir des déterminations expérimentales relatées dans le Tableau précédent donne alors les résultats suivants (Tableau VI).

TABLEAU VI.

Poids x de cuivre en expérience (en gr.)	Volume de $S^2O^3Na^2$ $n/10$ employé (en cc.)	N — n + 0,2 (en cc.)	Poids de cuivre dosé (en gr.)
0 (témoin)	n = 37,85		
0,005	N = 40,1	2,45	0,00496
0,010	42,55	4,95	0,01003
0,015	45,05	7,45	0,01509
0,020	47,55	9,9	0,02006
0,025	50,05	12,4	0,02512
0,030	52,5	14,8	0,02998
0,035	54,9	17,25	0,03495
0,040	57,3	19,7	0,03991
0,045	50,85	22,25	0,04508
0,050	62,25	24,65	0,04994
0,055	64,75	27,15	0,05505
0,060	67,15	29,55	0,05987
0,065	69,5	31,9	0,06463
0,070	71,85	34,25	0,06939

On voit que les résultats calculés concordent avec les poids de cuivre en expérience.

La méthode permet de doser avec exactitude des quantités de métal inférieures à 1 milligramme. En effet, la technique suivie dans les expériences précédentes conduit à effectuer le titrage sur un volume de liquide qui correspond à un écart de 1 mg. entre les quantités de cuivre introduites dans deux essais consécutifs; le rapport entre le volume de solution décinormale de thiosulfate de sodium, soit sensiblement 2cc,45, et la dose de cuivre qu'il mesure est assez élevé pour que l'approximation du dosage soit suffisante. On augmenterait d'ailleurs la sensibilité de la méthode, en utilisant, au lieu de la solution décinormale de thiosulfate, une solution plus étendue.

La méthode proposée peut donc être adaptée en vue d'un microdosage du cuivre qui sera l'objet d'une note ultérieure.

LES MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS ET DES FRUITS

COLORANTS FLAVONIQUES, ANTHOCYANINES ET CATÉCHINES

Conférence faite à la Section Lyonnaise de la Société chimique de France, le 16 mai 1930,

par **M. P. SISLEY**

Messieurs,

Dans cette causerie je me propose de vous exposer l'état actuel de nos connaissances chimiques sur un groupe de matières colorantes naturelles des plus intéressantes. Ce sont celles qni donnent aux fleurs et aux fruits leurs magnifiques colorations.

Il m'a semblé qu'à Lyon où les horticulteurs ont créé de si belles variétés de roses, de pélargoniums, d'œillets, de dahlias, les chimistes devaient connaître la constitution de ces couleurs.

Nous étudierons successivement les colorants jaunes flavoniques, les Anthocyanines ou matières colorantes rouges et bleues des fleurs et enfin les tannins protocatéchiques, car des recherches toutes récentes ont montré que des liens de parenté très étroits unissent ces composés que l'on peut grouper dans une seule et même famille.

Toutes ces substances se trouvent en général dans les plantes à l'état de glucosides. C'est comme vous le savez une propriété commune à une infinité de substances du règne végétal et il est très probable que le glncose lui-même est le générateur de ces composés aromatiques.

Colorants flavoniques.

On désigne sous ce nom les matières colorantes que l'on appelait autrefois colorants quercétiques à cause de leur analogie avec la matière colorante du Quercitron.

Ce sont des matières colorantes jaunes existant à l'état de glu-

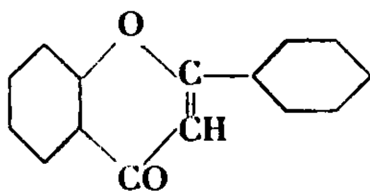
cosides dans différents bois tinctoriaux et dans de nombreuses fleurs à coloration jaune.

Elles ont eu avant l'apparition des colorants artificiels des applications très importantes dans la teinture et l'impression.

Actuellement, seuls le bois jaune et la graine de Perse ont encore quelques applications. On les utilise cependant encore pour la coloration de certaines substances alimentaires. Les recherches de Chevreul, Persoz, Schutzenberger, Wagner, Bolley, Kopp, Hlasivetz et Pfaundler, Mylius, Zwenger, ont montré qu'il est facile de dédoubler ces glucosides et d'isoler à l'état de pureté les colorants eux-mêmes. Les recherches de ces savants avaient en outre établi que des liens de parenté existaient entre ces divers colorants qui, par fusion alcaline, donnaient en général de la phloroglucine et des acides oxybenzoïques, particulièrement l'acide protocatéchique.

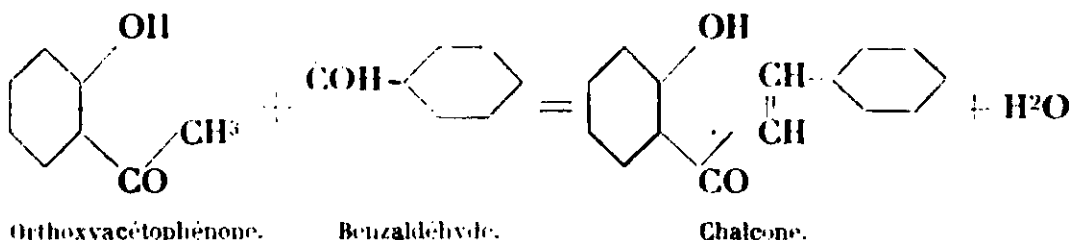
C'est vers 1895 que les beaux travaux de Herzig, Ciamician et Silber, en Allemagne, de Kostanecki et ses élèves, en Suisse et de Perkin, en Angleterre, ont permis non seulement de déterminer la constitution de ces colorants, mais d'en faire la synthèse.

Il résulte de tous ces travaux que les colorants quercétiques sont des dérivés hydroxylés d'un même chromogène, la *Flavone*.



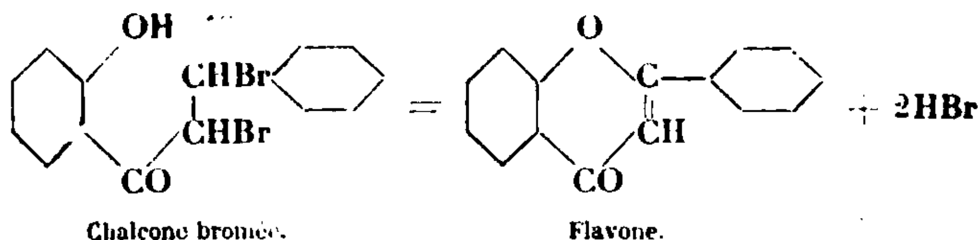
Flavone,

Cette substance a été préparée en condensant l'orthoxy acétophénone avec la benzaldéhyde. ce qui donne une chalcone.



Orthoxyacétophénone. Benzaldéhyde. Chalcone.

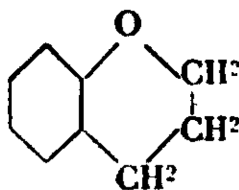
Celle-ci est bromée et le produit d'addition formé traité par la potasse alcoolique :



Chalcone bromée. Flavone.

donne la Flavone que l'on peut considérer comme une *Phényl-*

benzo-γ-pyrone, laquelle dérive d'un carbure, le *Dihydro pyrane* ou *phénylchromane* si l'on donne le nom de chromane au dérivé :

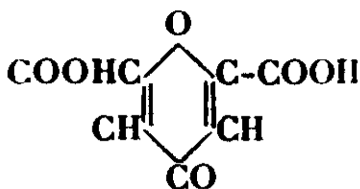


Chromane.

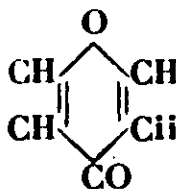
Nous verrons que le phénylchromane est la substance mère des catéchines.

La pyrone a été elle-même préparée en chauffant l'acide chélidonique extrait de la grande chélidoine.

Le meilleur procédé a été donné par Willstätter et consiste à distiller l'acide chélidonique avec le double de son poids de cuivre.



Acide chélidonique.



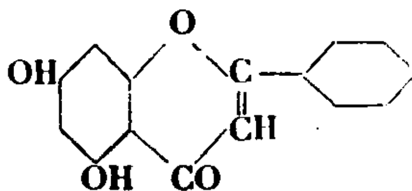
γ-Pyrone.

La synthèse de l'acide chélidonique a été effectuée par Claisen en traitant l'acétone par l'éthylate de sodium et l'éther oxalique et décomposant par l'acide chlorhydrique à l'ébullition l'éther acétone-dioxalique formé.

Colorants dérivés de la Flavone.

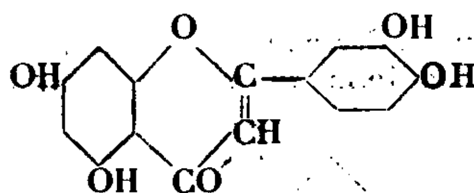
Les colorants naturels dérivés de la flavone proprement dite sont des oxyflavones. Ce sont :

La *Chrysine* est une matière colorante extraite des bourgeons de peuplier; son pouvoir tinctorial est très faible, Kostanecki a établi sa constitution, c'est la 5.7-Dioxyflavone :



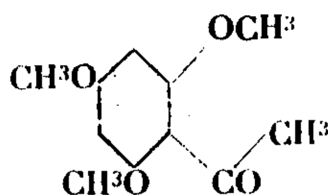
Chrysine.

La *Lutéoline* est la matière colorante de la Gaude ou Réséda Lutéola, plante annuelle cultivée autrefois en France, en Angleterre et en Allemagne et dont on utilisait les sommités fleuries pour obtenir sur laine et sur soie mordancées à l'alun, des jaunes vifs assez solides. C'est une tétraoxyflavone.

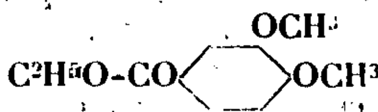


Lutéoline.

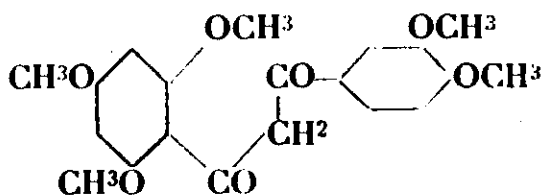
Kostanecki qui a établi sa constitution a réussi à en faire la synthèse en condensant la phloracétophénone triméthyiique avec l'éther éthylique de l'acide vératrique (acide diméthylprotocatéchique), il se forme une dicétone qui chauffée avec l'acide iodhydrique donne par déméthylation la Lutéoline.



Triméthylphloracétophénone.



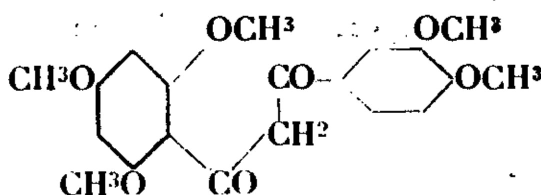
Vératrate d'éthyle.



Dicétone.

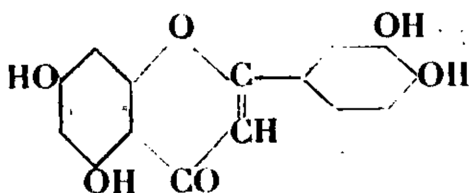


Alcool.



Dicétone.

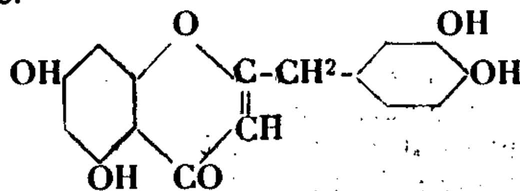




Lutéoline.



La *Garcinine*, une des matières colorantes du Fukuji du Japon, serait d'après Schinoda, un dérivé de la créyl-phéno-γ-pyrone, dans laquelle les hydroxyles occupent les mêmes positions que dans la Lutéoline.



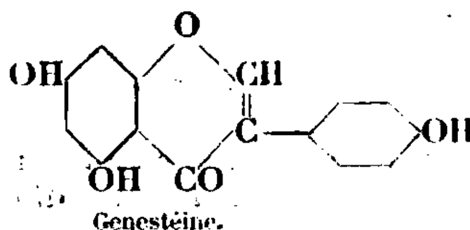
Garcinine.

Colorants dérivés de l'Isoflavone.

On connaît des matières colorantes naturelles qui ont pour substance mère un isomère de la flavone : l'*Isoflavone*, dans laquelle le groupement phénylique est soudé au carbone voisin du groupement cétonique au lieu de l'oxygène pyronique. Tel est le cas de :

La *Genestéine* qui est la matière colorante des fleurs de Genêt. Le genêt des teinturiers était utilisé déjà à l'époque Romaine.

Baker et Robinson ont établi la constitution de la Genestéine qui est une trioxyisoflavone répondant à la formule :

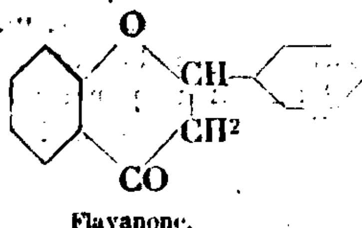


Genestéine.

En 1926 ces chimistes en ont fait la synthèse en condensant la phloroglucine avec le paraoxyphénylacétonitrile ce qui donne la trioxy-2.4.6-paraoxybenzylcétone laquelle chauffée avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium donne la méthylgenestéine.

Colorants dérivés de la Flavanone.

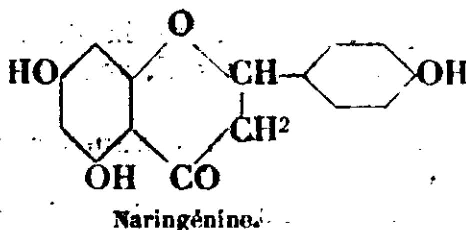
Par addition de deux hydrogènes à la Flavone on obtient un dérivé hydrogéné appelé *Flavanone* :



Flavanone.

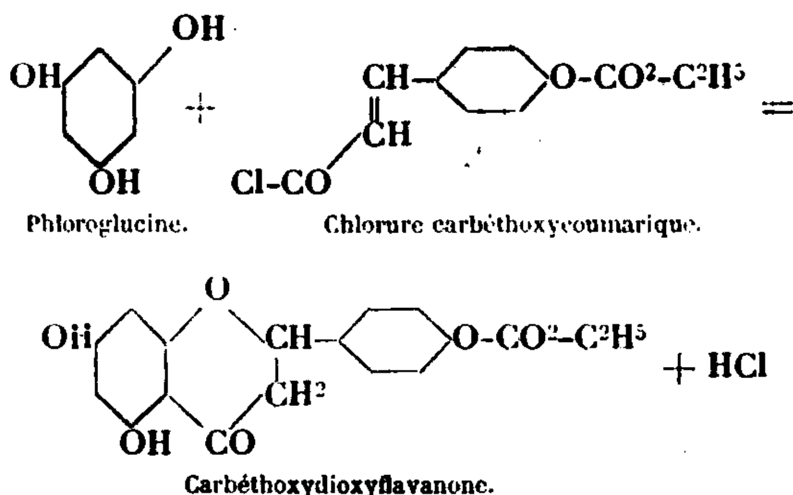
laquelle se prépare en chauffant avec de l'acide chlorhydrique la chalkone obtenue en condensant l'orthoxyacétophénone avec la benzaldéhyde.

La *Naringénine* ou matière colorante jaune de l'orange est une trioxyflavanone.



Naringénine.

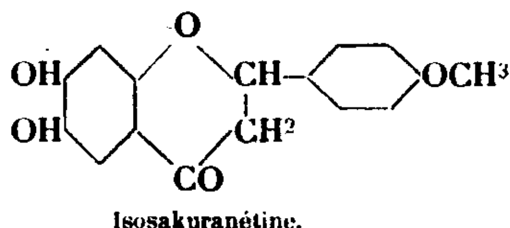
K. W, et M. Rosemund en ont fait la synthèse en 1928 en condensant la phloroglucine avec le chlorure de l'acide para-carbéthoxycoumarique et hydrolysant par l'ammoniaque en solution acétonique.



Phloroglucine. Chlorure carbéthoxycoumarique.

Carbéthoxydioxyflavanone.

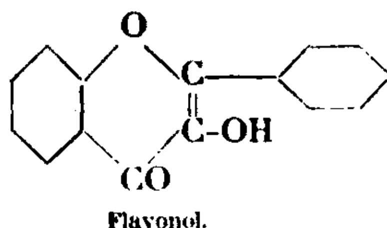
L'Isosakuranétine, matière colorante de Pseudœgle trifoliata du Japon, serait d'après Schinoda une métboxydioxyflavanone.



Isosakuranétine.

Colorants dérivés du flavonol.

Dans les colorants précédents les hydroxyles se trouvent substitués dans les deux noyaux beuzéniques, mais l'on connait aussi des colorants naturels dans lesquels l'hydrogène uui au carbone pyronique est également substitué par un hydroxyle, il en résulte une substance appelée *Flavonol* répondant à la formule :



Flavonol.

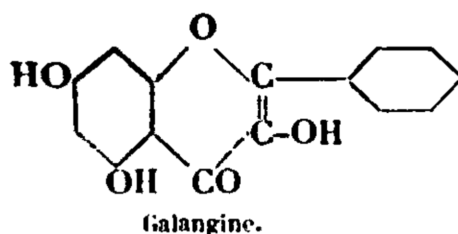
Ce corps a été préparé en traitant la flavanone par le nitrite d'amyle, ce qui donne une oxime qui, sous l'influence des acides, se transforme en Flavonol.

Un très grand nombre de colorants jaunes naturels sont des dérivés hydroxylés du flavonol.

On connaît un dioxyflavonol naturel, la *Galangine*, que l'on retire des rhizomes de galanga, piaute chinoise de la famille du giugembre dont la racine est douée de propriétés stimulantes.

J. Kallf et R. Robinson en ont fait la synthèse en 1928 en condensant la méthoxyphloracétophénone avec l'anhydride benzoïque en présence de benzoate de sodium et déméthylant par HI.

La galangine est presque dénuée de propriétés tinctoriales, elle répond à la constitution :

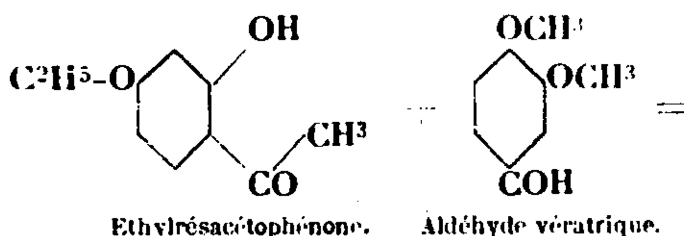


Galangine.

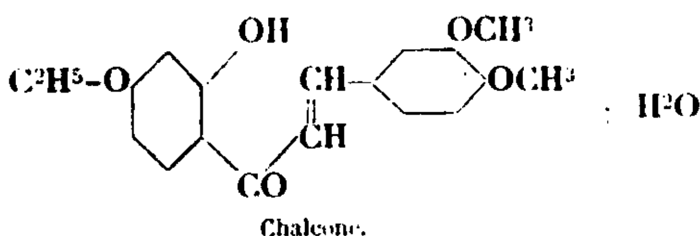
Parmi les trioxyflavonols on connaît :

La *Fisétine* ou matière colorante du bois de Fnstel.

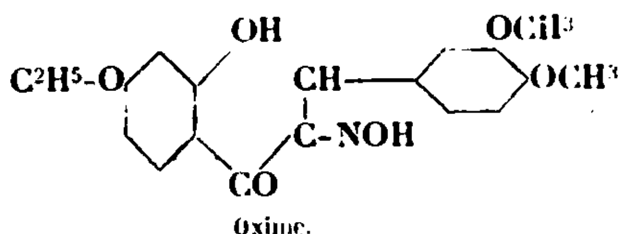
Le fustel est le bois dépouillé d'écorce du Rhus Cotinus ou sumac à perruque, arbrisseau que l'on rencontre encore dans la décoration des vieux jardins. On l'a utilisé très longtemps pour la teinture de la laine et de la soie, il a encore quelques applications dans la teinture des peaux. C'est un trioxyflavonol dont Kostanecki a fait la synthèse en condensant la Résacétophénone monoéthylique avec l'aldéhyde vératrique. La chalcone ainsi préparée est traitée par le nitrite d'amyle et l'oxime obtenue est décomposée par l'acide chlorhydrique à l'ébullition.



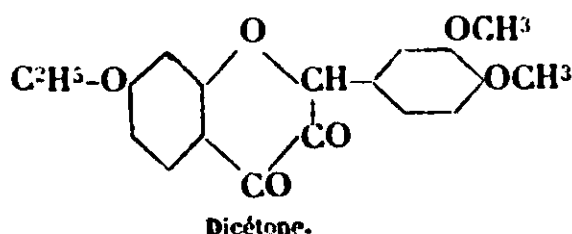
Ethylrésacétophénone. Aldéhyde vératrique.



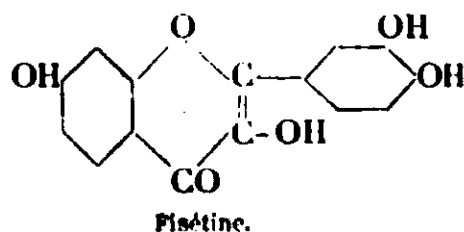
Chalcone.



Oxime.



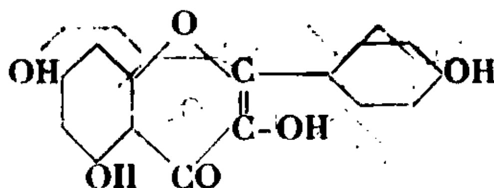
Dicétone.



Fisétine.

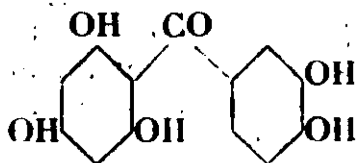
L'*Apigénine* que l'on obtient par dédoublement de l'Apiine du

persil est un trioxyflavonol à peu près dénué de propriétés tinctoriales répondant à la constitution suivante :

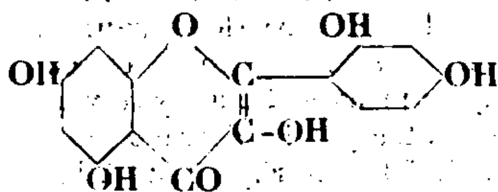


Apigénine.

Les tétraoxyflavonols se rencontrent dans un grand nombre de plantes et bois tinctoriaux. C'est ainsi que le Bois jaune ou bois de Cuba renferme à côté de le *Maclurine*, qui est une pentaoxydiphénylcétone, le *Morin* qui est le 5.7.2'.4'-tétraoxyflavonol.



Maclurine.



Morin.

Le bois de Cuba est le tronc dépouillé d'écorce d'un arbre de la famille des Urticées, le Morus tinctoria, originaire des Indes Orientales et de l'Amérique du Sud.

L'extrait de Cuba est encore employé en quantité importante associé au Campêche pour la teinture en noir de la soie et un peu dans la teinture de la laine.

Le morin a été préparé par Kostanecki en 1904, en condensant la Phloracétophénone triméthylée avec l'aldéhyde diméthylrésorcylique et déméthylation par HI.

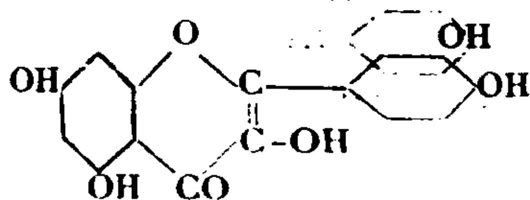
Le quercitron qui est l'écorce broyée de différents arbres, particulièrement du Quercus nigra ou chêne noir, renferme un isomère du Morin, la *Quercétine*. Le chêne noir est un très bel arbre de 25 à 30 mètres de hauteur, originaire de la Pensylvanie et de la Géorgie. On peut en voir de beaux spécimens au bois de Boulogne à Paris.

Le Quercitron a été employé en teinture et impression pour obtenir des jaunes sur mordant d'alumine. La constitution de la quercétine a été établie par Perkin et la synthèse a été effectuée par Kostanecki en 1902, en condensant la phloracétophénone triméthylique avec l'aldéhyde vératrique et déméthylant.

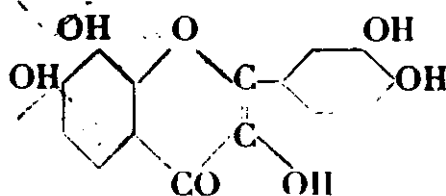
En substituant à la phloracétophénone triméthylique l'éther diméthylique de la Gallacétophénone, Kostanecki et Rudse ont obtenu un isomère de l'*Isoquercétine*.

Enfin W. Baker et Nodzu en 1929 ont fait également la synthèse d'un colorant isomère, la *Quercétagénine*, en condensant la 2.6-dioxytriméthoxyacétophénone avec l'anhydride vératrique et hydrolysant. La quercétagénine est un colorant jaune que Latour et Magnier de la Source ont retiré des fleurs de diverses variétés d'œillets d'Inde.

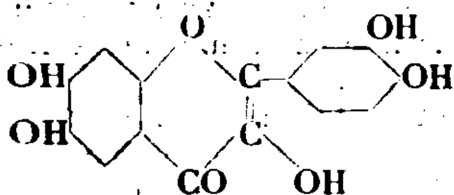
Ces trois colorants répondent aux formules suivantes :



Quercétine.



Isoquercétine.



Quercétagénine.

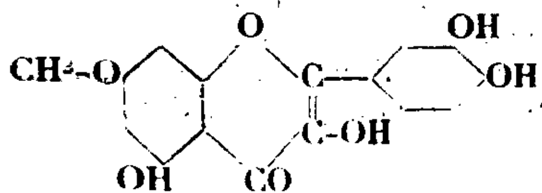
On connait des flavonols naturels renfermant le groupement méthoxyle, tel est le cas des matières colorantes de la graine de Perse, la *Rhamnétine* et *la Rhamnazine* qui sont des mono et diméthylquercétines.

On désigne sous le nom de graine de Perse, graines jaunes ou graine d'Avignon, les baies desséchées de différentes variétés de Nerpruns ou Rhamnus.

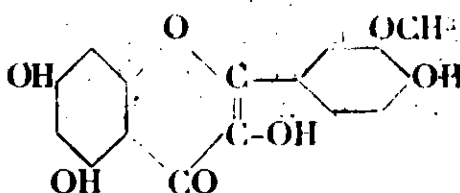
La graine de Perse a encore quelques applications associées aux mordants d'étain dans l'impression des cotonnades.

G. Perkin, Hummel et Pelgrun ont rétiré du Cheiranthus Cheiri et de l'Asbarg (Delphinium Zalil), plantes de l'Inde, un isomère de la Rhamnétine, l'*Isorhamnétine*.

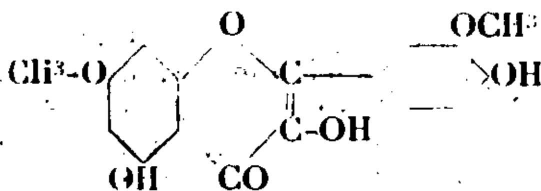
Ces trois substances répondent aux constitutions suivantes :



Rhamnétine.



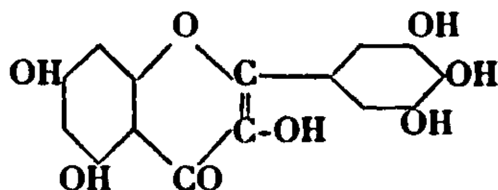
Isorhamnétine.



Rhamnazine.

Parmi les pentaoxyflavanois naturels on connait :

La *Myricétine*, matière colorante jaune qui accompagne le tannin dans le Sumac de Sicile et que l'on rencontre associée à d'autres oxyflavonols dans d'autres variétés de Sumac : le Rhus-Cotinus et l'écorce de Myrica nagi. A. J. Kalff et Robinson en ont fait la synthèse en 1925, en condensant la méthoxyphloracétophénone avec l'anhydride triméthylgallique, en présence de triméthylgallate de sodium et déméthylant par HI.

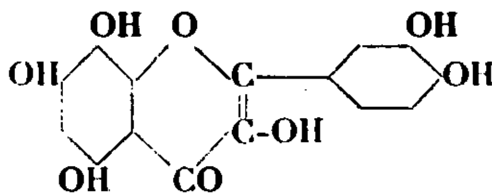


Myricétine.

La *Syringétine* de l'écorce de Lilas est l'éther diméthylique 3'.5'.

La *Gossypétine*, matière colorante de la fleur du cotonnier, est aussi un pentaoxyflavonol.

W. Baker, Nodzu et R. Robinson en ont fait la synthèse en 1929, en condensant la diméthoxy-2.5-résorcine avec le méthoxyacétonitrile en présence de HCl. La 2.4-dioxydiméthoxy-3.6-acétophénone obtenue est condensée avec l'acide vératrique et hydrolysée par HI.



Gossypétine.

Certains oxyflavonols sont capables de se combiner au chlorure de diazobenzène pour engendrer des matières colorantes de nuances orangé brunâtres.

C'est ainsi que Bedford a préparé, en 1887, la *Fustine brevetée*, colorant pour laine chromée qui a été aussi vendu par la Badische sous le nom de *Jaune pour laine* et qui était préparé en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur l'extrait de Cuba.

Ce colorant est abandonné depuis qu'on sait préparer des azoïques jaunes chromatables de nuances plus pures et plus solides.

Anthocyanines.

Les matières colorantes rouges et bleues des fleurs ont fait l'objet de recherches déjà fort anciennes. Frémy et Cloez ont donné le nom de Cyanine à la matière colorante bleue et montré que la matière colorante rouge des fleurs ne différait de la cyanine que par l'effet d'un virage dû à la composition du suc de la fleur. Les fleurs rouges ayant une réaction acide et les fleurs bleues une réaction alcaline.

Glénard a isolé sous le nom d'œnoline la matière colorante du vin et Morat la matière colorante du bleuet.

La caractéristique des matières colorantes du groupe de la cyanine est leur sensibilité aux acides et aux alcalis virant du rouge au bleu puis ensuite au vert sous l'influence d'un excès d'alcali. Cela permet de les distinguer de certaines matières colorantes rouges de constitution différente que l'on rencontre parfois dans les fleurs. Tel est le cas, par exemple, de l'acide carthamique des

fleurs de carthame, qui est ronge et dont les sels alcalins sont jaunes.

Les anthocyanincs existent dans les végétaux à l'état de glucosides associés à des acides organiques lorsqu'il s'agit de matières colorantes rouges. On les extrait facilement des fleurs par traitement à l'alcool méthylique renfermant 2 0/0 d'acide chlorhydrique, puis précipitant par l'éther. On les purille ensuite par redissolution, précipitation à l'état de picrate ou recristallisation dans l'alcool méthylique additionné d'acide acétique.

Les anthocyanines sont facilement hydrolysées avec mise en liberté de sucres : glucose, rhamnose, galactose et parfois d'acides orgauiques tels que l'acide malonique, l'acide oxycinnamique, etc. Il en résulte des anthocyanidines qui sont les véritables principes colorants.

Ce n'est que depuis une quinzaine d'années que les beaux travaux de Willstätter et ses élèves, de Pratt et Robinson, Karrer et Widmer Bradley, A. G. Perkin, etc., ont permis d'élucider de façon complète la constitution des anthocyanines dont la synthèse a été effectuée ces dernières années.

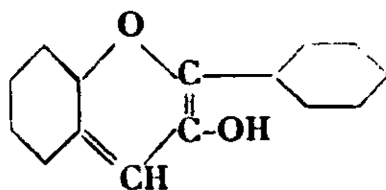
Les anthocyanidines teignent les fibres textiles sur mordants, toutefois les teintures sont un peu ternes et ne résistent pas au lavage. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'étain et le tannin. Les teintes obtenues varient du rouge pourpre au violet et au bleu au fur et à mesure que le nombre des OH augmente. Lorsque ceux-ci sont remplacés par le groupe OCH^3 la nuance rétrograde vers le rouge et le pouvoir tinctorial est affaibli,

Cette fugacité des teintures obtenues avec les anthocyanines fait que les fleurs rouges et bleues ont reçu peu d'application en teinture. On a cependant utilisé quelque peu autrefois la mauve noire (Altéa roséa) pour obtenir en teinture et en impression certaines nuances en concurrence avec le campêche.

On savait depuis fort longtemps que des liens de parenté devaient exister entre les colorants jaunes flavoniques et les matières colorantes rouges des fleurs.

C'est ainsi que Stein, en 1863, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur la quercétine, a obtenu une matière colorante rouge, qu'il appela paracarthamine. Cette matière colorante présente de grandes analogies avec la cyanine.

Les recherches de Willstätter ont établi que les anthocyanidines dérivent d'un chromogène qu'il a appelé flavylium, jouissant de propriétés basiques très prononcées.



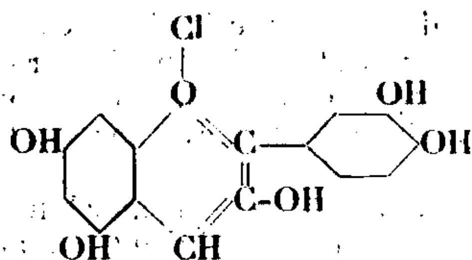
Flavylium.

Le flavylium ou phénylbenzopyrylium est un dérivé du pyryle. On voit que les anthocyanidines peuvent être considérées comme

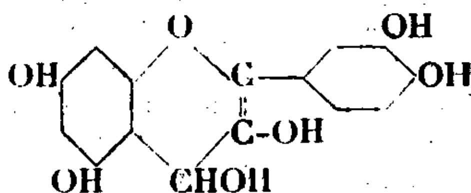
des produits de réduction du flavonol dans lequel le groupement CO est remplacé par le groupement CH. Il en résulte pour les colorants qui en dérivent des propriétés basiques très prononcées, la fixation des acides se faisant par l'intermédiaire de l'oxygène pyronique.

C'est ainsi que la cyanidine donne des sels rouges vineux dont la base est bleue. En traitant le chlorure par le phosphate bisodique et épuisant par l'éther on obtient une pseudobase incolore devenant violette à chaud.

On remarquera que la base possède une formule qui en fait un isomère de la Lutéoline, tandis que la pseudobase renferme 2 H de plus et en diffère par la transformation du groupement pyronique CO en CH-OH flavonique.



Chlorure de cyanidine.



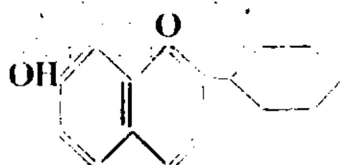
Pseudobase.

La sensibilité des anthocyanidines aux acides et aux alcalis a été utilisée il y a plus de vingt ans par Bellier, au Laboratoire municipal de Lyon, qui avant la découverte des indicateurs modernes s'est servi comme indicateurs des matières colorantes du phytolacca et du chou rouge.

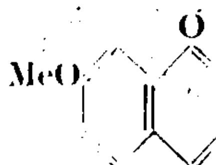
Matula en 1924 a comparé les diverses anthocyanidines au tournesol et à la phénolphtaléine.

Enfin, l'étude des colorations des diverses anthocyanidines aux différents p_H a été utilisée pour l'examen de leur pureté et a servi à les identifier.

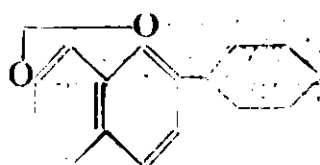
Pour expliquer les changements de coloration des sels de phénylbenzopyrylium sous l'action des acides et des alcalis, on admet l'existence d'une forme quinonique dans les sels bleus, ce que l'on représente par les formules suivantes :



Anthocyanidine rouge.

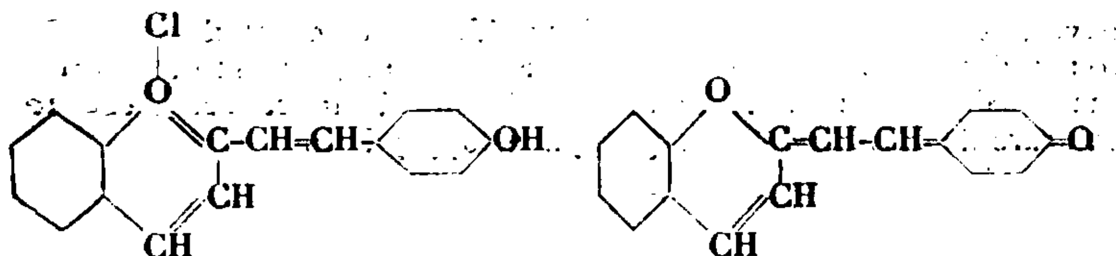


Bleue.



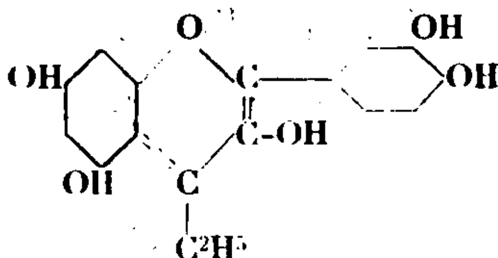
Violette.

Cette formule quinonique semble vérifiée car le chlorure d'oxystyrylbenzopyrylium préparé par J. S. Buck et I. M. Heibron en 1922, est un sel rouge qui par dilution devient bleu en s'hydrolysant et en donnant la base quinonique. Or si l'on prépare le dérivé méthoxylé qui ne peut pas donner de forme quinonique, on constate que sa coloration ne vire pas au bleu par dilution.



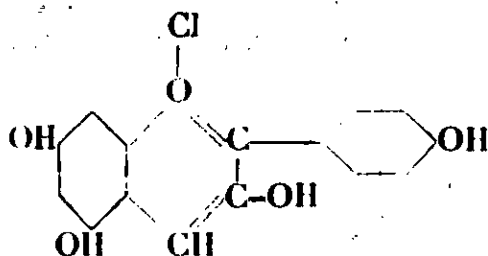
Chlorure d'oxystyrylbenzopyrylium rouge. Base bleue.

Schinoda en 1928, en réduisant par Mg et HCl dans l'alcool les dérivés de la flavone et du flavonol a montré que les composés ayant des groupements OH ou OCH^3 sur le groupement latéral C^6H^5 donnent des colorations rouges ou violet rouge. D'autre part, en fixant C^2H^5MgI sur la quercétine Watson et Sen ont obtenu un produit doué de propriétés analogues à la cyanidine répondant à la formule :



Les anthocyanines sont donc des dérivés hydroxylés du phénylbenzopyrylium. Les principales matières colorantes de ce groupe sont :

La *Pélargonidine*, que l'on trouve dans beaucoup de fleurs : à l'état de glucoside dans la *Pélargonine* du géranium écarlate, à l'état de diglucoside dans la *Punicine* des fleurs de grenadier, à l'état de diglucoside combiné à l'acide paraoxycinuamique dans la *Monardéine* des fleurs de mélisse, à l'état de diglucoside combiné à l'acide malonique dans la *Salvianine* de la sauge rouge. C'est le chlorure de 5.7.4-trioxyphénylbenzopyrylium.

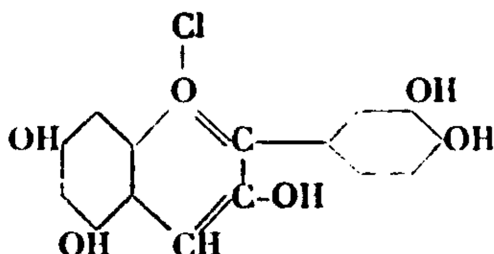


Chlorure de Pélargonidine.

Sa synthèse a été effectuée en 1926 par Nolan Pratt et Robinson en condensant l'aldéhyde triacétoxybenzoïque avec la diméthoxy-4-acétophénone.

La *Cyanidine*, qui existe dans un grand nombre de fleurs et de fruits : à l'état de glucoside dans la *Cyanine*, colorant de la rose, du bleuet, à l'état de diglucoside dans la *Mécocyanine* colorant du

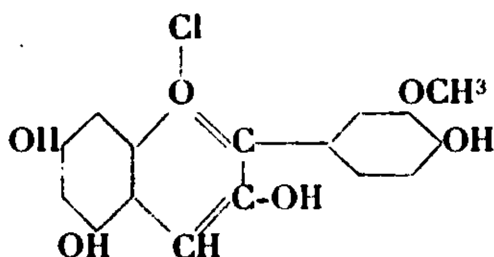
pavot, à l'état de galactoside dans l'*Idéine* colorant de l'airelle rouge, dans la *Chrysantémine*, du chrysanthème, à l'état de glucorhamnoside dans la *Kéracranine* colorant de la cerise. C'est le chlorure de 5.7.3'.4'-tétraoxyphénylbenzopyrylium.



Chlorure de cyanidine.

Sa synthèse a été effectuée en condensant la méthoxyacétovératrone avec l'aldéhyde diméthoxy-4.6-benzoïque. L'éther pentaméthylique obtenu est déméthylé par HI, ce qui donne le chlorure de cyanidiue.

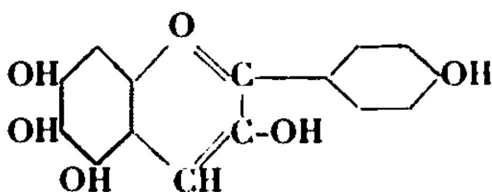
La *Paeonidine* est un éther monométhylique de la cyanidine.



Chlorure de paeonidine.

Elle existe à l'état de diglucoside dans la *Paeonine*, colorant des fleurs de pivoine. Sa synthèse a été effectuée par S Murakami et R. Robinson en 1928 en condensant la 4-diacétoxyméthoxy-3-acétophénone avec l'aldéhyde orthobenzoyl-phloroglucique en présence de HCl.

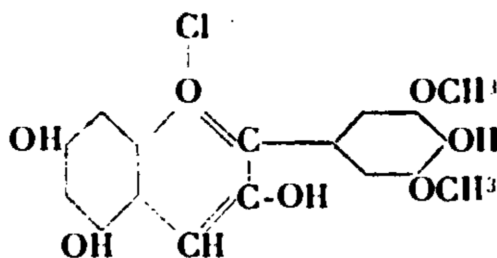
La *Carajurétine* que Perkin et Robinson ont retirée des feuilles de Bignonia chica, une plante grimpante dont les Indiens se servaient pour se teindre le corps en rouge est un isomère de la cyanidine.



Chlorure de Carajurétine.

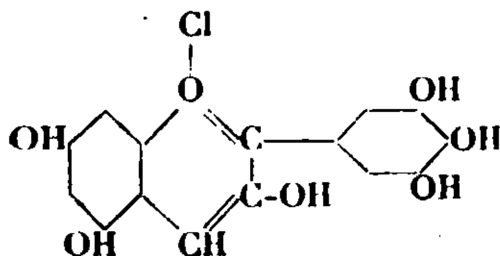
Ils en ont fait la synthèse en 1927, en condensant l'irétol avec l'aldéhyde anisoylacétique et déméthylant.

La *Syringidine* à l'état de glucoside est le principal constituant de la matière colorante du vin, encore appelée *Oeniaine*, que l'on rencontre aussi dans les cyclamens. D'après Willstätter, elle possède la constitution suivante :



Chlorure de syringidine.

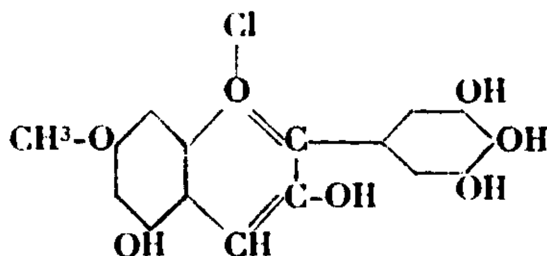
La *Delphinidine* est le colorant non méthylé, on la rencontre dans beaucoup de fleurs, à l'état de glucoside, dans la *Delphinine* du delphiuium consolidum (pied d'alouette), à l'état de monoglucoside, et en combinaison à l'acide paraoxybenzoïque dans la *Gentianine*, principe colorant des fleurs de gentiane, à l'état de glucorhamnoside dans la *Violanine* des pensées violettes, mélangée à d'autres anthocyanines dans la *vicine* des vesces rouges.



Chlorure de delphinidine.

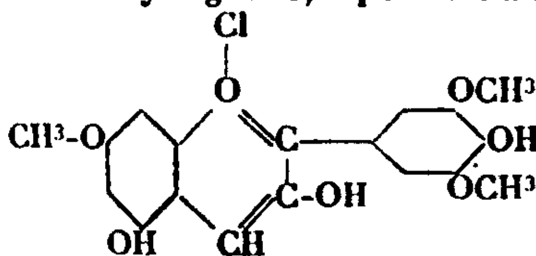
La condensation de l'oxytriméthoxy-3.4.5-acétophénone avec l'aldéhyde orthobenzoylphloroglucique donne après hydrolyse alcaline et déméthylation le chlorure de delphinidine identique au produit naturel.

La *Myrtillidine* que l'on rencontre à l'état de glucoside dans la *Myrtilline* des baies de myrtilles et dans l'*Althéine* des fleurs d'althéa serait d'après Willstätter un 5-méthoxy-7.3.4.5-tétraoxyflavylium.



Chlorure de myrtillidine.

L'*Hirsutidine* existe dans l'*hirsutine*, matière colorante que Karrer et Widmer ont extraite de la primevère velue. C'est un éther monométhylique de la syringidine, répondant à la formule :



Chlorure d'hirsutidine.

On ne s'est point contenté de préparer les anthocyanidines des fleurs et un grand nombre de dérivés synthétiques du chlorure de flavylyum, mais on a tout récemment réalisé la synthèse des glucosides eux-mêmes. C'est ainsi que A. Robertson et R. Robertson en 1929 ont obtenu le chlorure de β-glucosydoxy-3-hydroxy-flavylium. Le pentacétylglucose traité par l'anhydride acétique saturé d'acide bromhydrique à 0° donne le bromure de tétracétyl α-glucosidyle. Ce corps traité par le benzoylcarbinol en présence de carbonate d'argent fraîchement précipité donne l'*o*-tétracétyl-β-glucosidoacétophénone. Cette cétone condensée avec l'aldéhyde résorcylique en solution dans l'éther sec en présence de HCl gazeux donne le chlorure de β-glucosidoxy-3-hydroxy-7-flavylium.

Catéchines.

Le cachou renferme à côté de l'acide cachoutannique une substance, la catéchine, qui paraît être la substance mère des tannins protocatéchiques.

Ce corps a été l'objet de nombreuses recherches de Lieberman, Etti, Neubaner, Perkin, Kostanecki, Nierenstein, Freudenberg, Carnava, Cohn, etc.

Il y a peu de temps que Freudenberg a réussi à établir sa constitution.

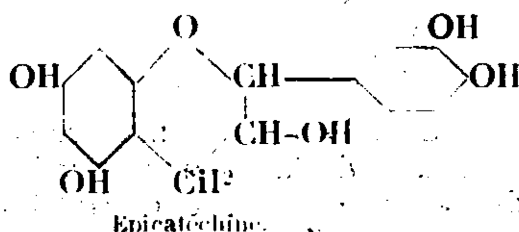
Il existe dans les différents cachous diverses catéchines isomères douées de pouvoirs rotatoires différents. Il est facile d'isoler la catéchine. Elle cristallise en aiguilles soyeuses par refroidissement des solutions de cachou.

Au point de vue tinctorial elle diffère de l'acide cachoutannique. En effet tandis que l'acide cachoutannique se fixe facilement sur la soie, la catéchine a très peu d'affinité et, dans le cachoutage, ne concourt pas à la charge de la soie.

Par contre, traitée par le bichromate, elle donne comme l'acide cachoutannique du brun par teinture ou impression.

Freudenberg a réussi à faire la synthèse de la catéchine de l'aréca catéchu, l'*épicatéchine*, en hydrogénant la cyanidine par l'hydrogène en présence de platine et d'acide acétique.

Cette substance a la constitution suivante :

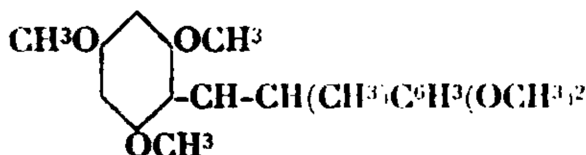


Epicatéchine.

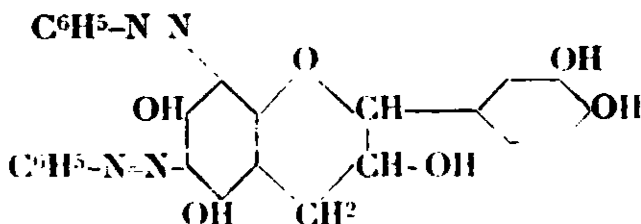
La pentaméthylquercétine s'hydrogène de même en donnant 11 0/0 de pentaméthylcatéchine.

La tétraméthylutéoline donne l'éther tétraméthylique de la désoxycatéchine dont Carrara et Cohn ont fait la synthèse en 1926, en condensant par HCl en milieu éthéré, l'aldéhyde diméthylphloroglucique avec l'aldéhyde homovératrique, ce qui donne le chlorure

diméthoxy-5.7-β-diméthoxy-3.4-benzopyrrylique, lequel réduit en chromane par H^2 en solution acétique + Pt donne la tétraméthyl-désoxypseudocatéchine.



Etti a préparé autrefois un dérivé bisazoïque de la catéchine en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur la catéchine. C'est une matière colorante jaune orangé insoluble dans l'eau, mais dont les sels alcalins sont très solubles. Nous l'avons préparée industriellement et utilisée pendant plusieurs années (1892-1896) pour la teinture de la soie à cause de sa résistance à l'engallage.



Bisbenzèneazocatéchine.

La catéchine donne avec la nitrosodiméthylaniline une gallocyanine de nuance un peu moins fraîche que celle obtenue avec l'acide gallique.

On sait que le vin renferme un tannin protocatéchique et on a depuis fort longtemps émis l'hypothèse que la matière colorante du vin était produite par l'oxydation d'une catéchine.

Vous voyez que l'on vient de réaliser la réaction inverse mais jusqu'à présent on n'a pas encore pu, par oxydation, passer des catéchines aux anthocyanidines et aux flavonols.

Maintenant que nous connaissons les liens qui unissent tous ces composés, il faut souhaiter qu'une collaboration très intime s'établisse entre les chimistes et les physiologistes afin que l'on puisse étudier le problème passionnant de la génèse par les végétaux de ces magnifiques couleurs dont je viens de vous exposer la constitution chimique.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 DÉCEMBRE 1930

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Marcel LOIR, René JACQUEMAIN, Mlle PILAUD.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Raymond JOYEUX, pharmacien-lieutenant à l'hôpital militaire de Metz, présenté par MM. BRETEAU et PASTUREAU.

M. Marcel BILLOT, directeur technique de la parfumerie Houbigant, 17, rue Eugène-Manuel, Paris (16e), présenté par MM. S. SABETAY et J. BLÉGER.

Mlle Violette BOSSUYT, assistante à l'Institut de Chimie; MM. Eugène DECARRIÈRE et Henri HERLEMONT, chefs des travaux à l'Institut de Chimie, 103, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille, présentés par MM. PARISELLE et CHAUDRON.

MM. Jacques LENOIR, 25, boulevard de Montmorency, à Deuil (S.-et-O.) et Guy GRANDSAIGNES d'HAUTERIVE, 13, rue de Paris, à Saint-Denis (Seine), ingénieurs-chimistes à la Société des Matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis; présentés par MM. THESMAR et WAHL.

M. Jacques ROUDNICK, ingénieur-chimiste au Laboratoire de Recherches d'électrochimie de l'Union minière du Haut-Katanga, à Panda (Congo belge), via Capetown, présenté par MM. A. GILLET et DELÉPINE.

M. VOTER (P. Conant), professor of chemistry, Middlebury College à Middlebury, Vermont (U. S. A.), présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La thérapeutique moderne, de E. FLORENCE (Editeur : Armand COLIN).

Les origines de la manganimétrie, la réaction de Marguerite, de E. CATTELAIN.

Histoire d'un réactif : la liqueur de Fehling, de E. CATTELAIN.

Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-laboratorium der photographischen Abteilung Agfa (Editeur : S. Hirgel, Leipzig).

Annali della sperimentazione agraria, du Ministère italien de l'agriculture et des forêts.

M. le Président consulte les assistants sur l'opportunité de tenir séance le vendredi 28 décembre. A l'unanimité, il est décidé de supprimer cette séance, qui tombe pendant les vacances universitaires.

Sur l'autoxydation de l'hydroquinone.

M. Saint-Maxent expose ce qui suit :

Parmi les travaux relatifs à l'oxydation de l'hydroquinone, ceux de V. K. La Mer et E. K. Rideal (1), et de Euler et Brunius (2) tendent à montrer l'influence de la concentration des ions « oxhydryle » sur la vitesse de réaction.

Sans méconnaître l'importance de ce facteur, il est certain que d'autres causes interviennent, ainsi que le montre la comparaison des résultats obtenus par les auteurs précédents et des essais par nous effectués sur des solutions tampons aux phosphates, aux borates alcalins (Sörensen) et aux carbonates alcalins (Kolthoff). L'influence de la nature de la solution y est manifeste.

L'action des alcalis caustiques (de la soude en particulier) se traduit semblablement par la proportionnalité des vitesses d'oxydation à la concentration en alcali, tant que cette dernière est du même ordre de grandeur que celle des ions oxhydryle des tampons précédemment étudiés. D'autre part, cette loi de variation est la même pour toutes les bases alcalines et alcalino terreuses.

Cette action étant plus simple que celle des solutions tampons, nous avons pu en poursuivre l'étude et constater que l'activité augmente moins rapidement que précédemment lorsque la concentration de la soude augmente et tend même à décroître dès que le rapport moléculaire $\frac{\text{soude}}{\text{hydroquinone}}$ est supérieur à l'unité. Ces faits ne peuvent s'expliquer simplement qu'en admettant la formation entre l'hydroquinone et la soude d'une combinaison facilement oxydable.

L'existence d'une telle combinaison est conforme aux propriétés chimiques de l'hydroquinone; en particulier, de Forcrand (3) a réussi à isoler dans l'alcool absolu deux dérivés sodiques de formule : $C^6H^4(OH)(ONa)$ et $C^6H^4(ONa)^2$.

Elle est également confirmée par l'analyse physico-chimique de ces solutions, en particulier, par des mesures de conductibilité électrique.

D'autre part, les mêmes liqueurs préparées en effectuant, en atmosphère d'azote, le mélange des deux solutions incolores d'hydro-

(1) *J. Amer. chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 223.
(2) *Zeit. physik. chem.*, 1928, t. 139, p. 615.
(3) De Forcrand, *Ann. chim. phys.* (6), 1892, t. 30, p. 66.

quinone et de soude, présentent une coloration jaune. L'étude des variations de la densité d'absorption, exécutée au spectrophotomètre, manifeste l'existence d'une combinaion équimoléculaire de soude et d'hydroquinone, le maximum d'absorption coïncidant avec le maximum d'activité.

Il résulte de là que l'activité des solutions alcalines d'hydroquinone semble liée à la présence d'un monohydroquinonate de sodium. Un composé analogue se forme en présence des autres alcalis.

L'existence de ce composé permet de rendre compte des résultats observés tant à propos des solutions alcalines, que des solutions tampons aux phosphates et aux carbonates précédemment étudiées.

La structure de ce composé, mise en évidence spectrographiquement, semble se rapprocher de celle de la quinone.

Migration de restes arylaminés.

M. J. Robin expose ce qui suit :

Par action de certaines bases arylaminées sur les éthers chlorhydriques des diaryl-aryléthinylcarbinols $(Ar)^2CCl-C{\equiv}C-Ar$, il est possible d'isoler des dérivés aminés isomères.

En traitant, par exemple, l'éther chlorhydrique $(C^6H^5)^2CCl-C{\equiv}C-C^6H^5$ par de l'aniline $H^2NC^6H^5$, on obtient un dérivé jaune de P. F. 199-200° et un dérivé incolore de P. F. 87-88°. Le dérivé blanc apparaît le premier et se transforme ensuite en corps jaune au cours de la réaction.

Ces 2 composés sont isomères : ils proviennent de l'union de 1 molécule d'aniline à 1 molécule d'éther chlorhydrique avec élimination de 1 molécule de ClH.

La constitution du corps jaune ressort des faits suivants :

Par hydrolyse il donne intégralement le diphénylbenzoyléthylène $(C^6H^5)^2C{=}CH-CO-C^6H^5$. Inversement il peut être obtenu par action de l'aniline sur cette cétone en présence d'une trace de $ZnCl^2$. Il doit donc être considéré comme une cétimine $(C^6H^5)^2C{=}CH-C(=NC^6H^5)$. Cette formule rend compte également de la coloration jaune du produit.

Le dérivé incolore donne par action de l'alcool méthylique, en milieu acide, l'éther-oxyde méthylique $(C^6H^5)^2C(OCH^3)-C{\equiv}C-C^6H^5$. Sa formule est donc $(C^6H^5)^2C(NHC^6H^5)-C{\equiv}C-C^6H^5$.

La principale propriété du corps blanc est sa transformation facile on corps jaune. Par chauffage en présence d'un peu de chlorhydrate d'aniline, l'isomérisation est complète ; celle-ci ne se fait pas en présence de l'aniline seule.

Cette transformation revient en première approximation à une migration du radical arylaminé NHC^6H^5 avec réarrangement ultérieur de la molécule : il a été démontré qu'il ne s'agit pas d'une migration d'un groupe phényle.

Il semble que l'acide chlorhydrique soit indispensable pour réaliser cette isomérisation ; on peut imaginer un mécanisme par lequel cet acide entre effectivement en réaction : addition sur la triple liaison du dérivé blanc aminé, puis réaction ultérieure. Cette

hypothèse semble justifiée par le fait que l'auteur a pu réaliser une telle addition sur la liaison acétylénique de composés analogues : les éthers chlorhydriques de certains carbinols du type étudié.

La migration du radical arylaminé reviendrait alors à une addition suivie d'éliminations et arrangements ultérieurs.

Le même mécanisme peut être généralisé à d'autres transformations analogues : celle des carbinols acétyléniques en cétones éthyléniques par exemple.

Les observations relatées ci-dessus ont été étendues à d'autres arylaminés et à plusieurs arylcarbinols :

Ethers chlorhydriques	Bases	Corps blanc P. F.	Corps jaune P. F.
du diphénylphényléthinylcarbinol	aniline	87-88°	199-200°
	o-toluidine	139-140	192-193
	m-toluidine	117-118	139-140
	p-toluidine	115-116	174-175
	o-anisidine	140-141	non cristallisé
	p-anisidine	non cristallisé	148-149°
du diphényl-*p*-tolyléthinylcarbinol	aniline	118-119°	162-163
du diphényl-β-naphtyléthinylcarbinol	aniline	146-147	149-150
du diphényl-*p*-bromophényléthinylcarbinol	aniline	151-152	138-139

Essai d'une révision de la notion de valence.

M. Prévost propose quelques retouches à la notion de valence. retouches à la fois conformes à la raison d'être des formules développées : « représenter simplement les réactions des corps » et aux conséquences de l'adoption des théories électroniques quelque peu interprétées et généralisées.

Adopter les théories électroniques de la valence (d'après Langmuir, Lewis et leur école), ce n'est pas seulement remplacer dans nos formules les tirets classiques qui représentent les liaisons par des ensembles de deux points représentant des électrons.

Ces représentations électroniques sont fécondes, mais les admettre nous oblige à modifier notre conception de valence, et à remplacer celle-ci par celle d'indices de coordinations de divers ordres.

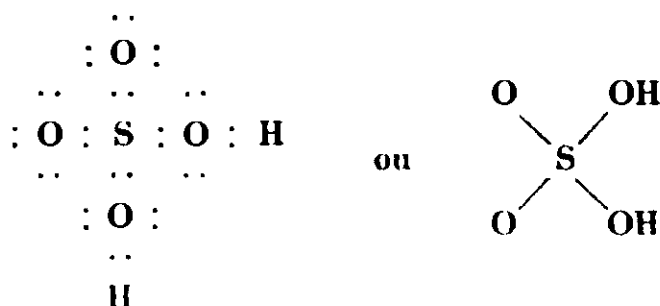
Un indice de coordination primaire égal à 4 caractérise tous les atomes sauf H et He. L'affinité des atomes est répartie suivant

4 directions non dans un même plan; chacune de ces directions ou ligne de valence a son individualité indépendante des atomes ou des électrons qui y figurent; un octet n'a de plan de symétrie que si 2 au moins des 4 lignes de valence sont occupées par des éléments semblables (atomes ou électrons). Les atomes, quels qu'ils soient, peuvent présenter l'activité optique si leur octet est asymétrique.

Les éléments (autres que H et He) ordinairement monovalents sont ceux dont l'octet contient ordinairement 3 lignes de valence occupées par 3 doublets d'électrons; chez les éléments bivalents, 2 lignes de valence seulement sont occupées par des doublets; chez les éléments trivalents une seule ligne de valence est occupée par un simple doublet; si les 3 autres substituants sont différents, l'activité optique se manifeste. (C'est le cas pour N trivalent.)

La valence 4 n'est jamais dépassée dans la sphère de coordination primaire; toutes les fois que les formules habituelles dépassent cette valence 4, on les remplace très avantageusement par des formules plus simples et plus fécondes.

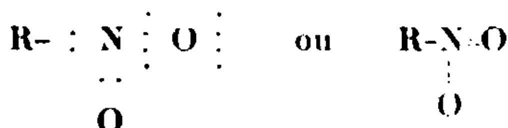
Ainsi, l'acide sulfurique est bien représenté par :





laquelle ne trouve pas de représentation électronique.

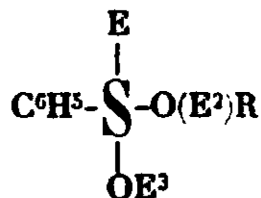
De même les dérivés nitrés RNO^2 sont bien représentés par.



Pour bien faire voir la constance de la tétravalence, on peut représenter par E les doublets et écrire l'acide sulfurique $(OE^3)^2S(OE^2H)^2$ et les dérivés nitrés $RN{=}OE^2$, mais cette représentation



n'est utile que pour faire apparaître la possibilité d'activité optique : dans les éthers sulfiniques par exemple :



La double liaison véritable doit représenter une possibilité d'addition : dans $CH^3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H$ par exemple ou dans $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}S = O$ (SO^3).

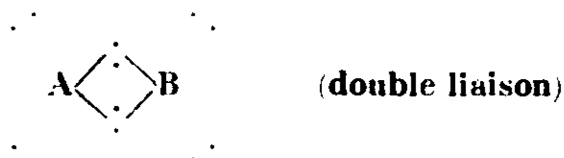
Or, il se trouve que l'on ne peut écrire une telle liaison (2 doublets en commun avec des octets complets) que lorsque les propriétés additives existent, ce qui est un argument très fort en faveur de la théorie électronique.

Pour des raisons de symétrie stérique, les indices de coordination secondaire (liaisons de coordination chez les complexes) sont 4 ou 6. On ne rencontre pas de doublets libres dans la sphère de coordination secondaire, qui ne se distingue de l'octet ou sphère de coordination primaire que par des différences quantitatives (plus grande labilité des liaisons, et ouverture univoque de celles-ci à cause de leur dissymétrie marquée).

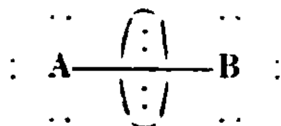
En dehors des états de dissociation totale, il convient de considérer les ions non comme indépendants, mais comme reliés par une faible attraction sur laquelle on peut faire l'une des deux hypothèses ci-dessous :

1° Deux électrons formant un doublet d'un des ions font partie d'une sphère de coordination d'ordre élevé de l'ion antagoniste; cette hypothèse en accord avec la grande labilité de la liaison est stérile en dehors de cela ;

2° Les ions mettent en commun deux doublets, non pour former une double liaison :

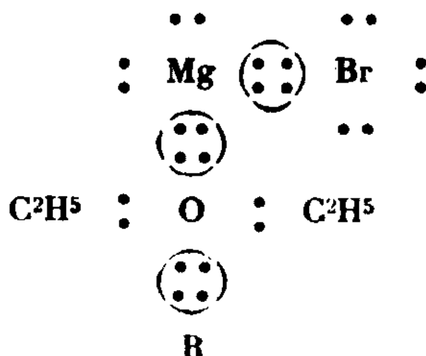


mais une liaison d'un type nouveau, interprétée facilement dans l'hypothèse d'une attraction électromagnétique des orbites électroniques :



C'est là une hypothèse nouvelle, mais qui rend compte également de la possibilité de combinaisons moléculaires instables, du nombre très variable des molécules d'eau dans les sels hydratés, etc.

Elle donne aux composés d'addition d'éther et d'organomagnésiens la formule :



qui montre que les groupes C^2H^5 de l'éther et le radical R de RMgBr jouent des rôles différents.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lille

Séance du vendredi 12 décembre 1930.

Présidence de M. Pariselle, *président*.

Renouvellement du bureau.

Président :	MM. Pariselle.
Vice-président :	Chaudron.
Secrétaire :	Giberton.
Trésorier :	Paget.

M. Jouniaux a étudié l'*action du phosphite de phényle sur l'iodure d'éthyle.*

L'acide phosphoreux est oxydé par l'iode en présence d'eau :



$$PO^3H^3 + I^2 + H^2O = PO^4H^3 + 2HI.$$

Cette réaction est quantitative à telle enseigne que Kupp et Finck (*D. ch. G.*, t. **35**, p. 391, 1902) ont pu la proposer comme base d'une méthode de dosage; lente en milieu acide, elle est catalysée par l'ammoniaque.

Espérant apporter une contribution à l'étude encore incomplète de l'iode trivalent, je me suis demandé si, en milieu anhydre, l'acide phosphoreux ne réagirait pas sur l'iode pour donner un phosphite PO^3I, analogue au phosphate PO^4I de Fichter et Stern, au nitrate $(NO^3)^3I$ de Kappeler, à l'acétate $(CH^3COO)^3I$ de Schützenberger, etc.

Ne pouvant songer à préparer un tel composé suivant la méthode

généralement suivie : traitement de l'iode par l'acide concentré en présence d'un agent oxydant, j'ai essayé de faire réagir le phosphite de phényle sur l'iodure d'éthyle. En vue de préciser la nature de l'action éventuelle, j'ai effectué la détermination de certaines constantes physiques (densité, indice de réfraction, viscosité) des corps purs réagissants et de quelques-uns de leurs mélanges.

1° *Densité*. — La méthode classique du flacon a donné aux températures de 0° et 16°,5 les résultats que voici; j'y ajoute les volumes spécifiques correspondants, calculés à 0° centigrades :

	C^2H^5I	$C^2H^5I = 61,06$ $PO^3(C^6H^5)^3 = 38,94$	$C^2H^5I = 32,84$ $PO^3(C^6H^5)^3 = 67,16$	$PO^3(C^6H^5)^3$
d_0	2,02005	1,6089	1,4063	1,2281
$d_{16,5}$	1,9445	1,5555	1,3612	1,1897
v_0	0,4955	0,6215	0,7110	0,8142

A 0°, le lieu des volumes spécifiques en fonction de la concentration est très sensiblement rectiligne.

2° *Indice de réfraction*. — Cette détermination, faite au moyen du réfractomètre de Féry, fournit les nombres suivants auxquels j'ai joint les valeurs calculées du pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{d}$:

	C^2H^5I	$C^2H^5I = 61,06$ $PO^3(C^6H^5)^3 = 38,94$	$C^2H^5I = 32,84$ $PO^3(C^6H^5)^3 = 67,16$	$PO^3(C^6H^5)^3$
$n_{16,5}$	1,5158	1,5544	1,5737	1,5916
$\frac{n^2-1}{d}$ ..	0,6673	0,9104	1,0849	1,2887

Le pouvoir réfringent est une fonction rectiligne de la concentration.

3° *Viscosité*. — En voici les grandeurs données dans la glace fondante, par l'appareil de Baume :

	C^2H^5I	$C^2H^5I = 61,06$ $PO^3(C^6H^5)^3 = 38,04$	$C^2H^5I = 32,84$ $PO^3(C^6H^5)^3 = 67,16$	$PO^3(C^6H^5)^3$
η	0,009117	0,029282	0,090605	0,65221

La courbe des viscosités en fonction de la concentration, a une allure parabolique.

La variation avec la concentration des grandeurs physiques déterminées, ne présente aucune singularité dans toute l'étendue des graphiques représentatifs qui, en particulier, n'accusent pas d'accident correspondant au mélange équimoléculaire du phosphite de phényle et d'iodure d'éthyle, mélange renfermant 33,4 0/0 d'iodure d'éthyle. Il semble donc qu'aucune réaction ne se produit par mixtion de ces composés.

Sur le sesquioxyde de fer hydraté provenant de l'hydrolyse du ferrite de sodium.

MM. G. Chaudron et A. Girard exposent ce qui suit :

Van Bemmelen a montré que, par hydrolyse du ferrite de sodium, on obtenait un monohydrate de sesquioxyde de fer $Fe^2O^3.H^2O$.

Par l'analyse thermomagnétique et par les rayons X, on a montré qu'il existait deux sortes de monohydrates, l'une correspondant à la gœthite, l'autre à la lépidocrocite. L'analyse thermomagnétique de la gœthite montre qu'après déshydratation, on obtient le sesquioxyde de fer stable ayant son point de Curie à 675°. La lépidocrocite donne, après déshydratation, un oxyde ferromagnétique instable (oxyde de Malaguti). L'hydrate de Van Bemmelen est bien de la lépidocrocite. L'oxyde ferromagnétique obtenu est particulièrement stable : il se détruit vers 650°, ses propriétés magnétiques varient beaucoup avec sa température de formation.

Sur la protection des métaux par polarisation cathodique et par effet tampon.

MM. E. Hergoz et G. Chaudron exposent ce qui suit :

La théorie électrochimique de la corrosion des métaux a conduit les métallurgistes à la fabrication d'alliages homogènes pour éviter l'action nuisible des couples locaux. La différence de concentration en oxygène des solutions salines (neutres ou légèrement basiques) provoque des différences de potentiel (0,2 à 0,4 volt) et celles-ci causent des corrosions importantes qui sont indépendantes de la constitution du métal.

Nous avons constaté que l'on peut empêcher dans certains cas la formation de ces éléments de piles en ajoutant à la solution d'attaque des corps ayant un effet tampon : par exemple : addition de phosphates dans une solution de chlorures alcalins.

Le débit d'une pile diminue rapidement s'il n'existe pas autour de la cathode un dépolarisant, par exemple dans le cas qui nous occupe si l'oxygène n'agit pas sur les ions hydrogène ou sodium déchargés à la cathode ; on peut donc penser que des corps antioxygènes peuvent empêcher la dépolarisation donc protéger les métaux. Ceci expliquerait bien les effets des cyanures et des sulfures.

L'eau oxygénée qui se forme en l'absence de corps antioxygène,

est un agent de dépolarisation énergique; on peut en atténuer ou annuler les effets au moyen de corps capables de fixer ou de détruire l'eau oxygénée. On a donc là en l'absence d'un corps antioxygène, une classe de composés pouvant favoriser la polarisation c'est-à-dire la protection.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1930.

Présidence de M. DURAND, *président.*

Renouvellement du bureau pour 1931.

MM.	CRISTOL.......	*Président.*
	MOUSSERON....	1er *Vice-Président.*
Mlle	CAUQUIL.......	2e *Vice-Président.*
MM.	RAYNAUD......	*Secrétaire.*
	VIÈLES........	*Secrétaire-adjoint.*

M. GODCHOT et Mlle G. CAUQUIL apportent une contribution à l'étude des dispersions spécifiques $\frac{\Delta n}{d}$ des carbures cyclaniques. (Δn représente la différence n_1-n_2 des indices de réfraction d'un carbure donné pris à la même température pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2; d désigne la densité du carbure pris à la même température que l'indice).

Ils ont opéré sur 12 carbures saturés et sur 11 carbures non saturés possédant une seule double liaison; tous ces carbures appartenant à l'une ou à l'autre des séries cyclopentanique (cyclopentane, méthylcyclopentane, cyclopentène, méthyl-1-cyclopentène-Δ_1), cyclohexanique : (cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthyl-1.2-cyclohexane, diméthyl-1.3-cyclohexane, diméthyl-1.4-cyclohexane, triméthyl-1.3.4-cyclohexane, cyclohexène, méthyl-1-cyclohexène-Δ_1, méthyl-1-cyclohexène-Δ_3, diméthyl-1.4-cyclohexène-Δ_1, triméthyl-1.3.4-cyclohexène-Δ_3 ou Δ_4), cycloheptanique (cycloheptane, méthylcycloheptane, cycloheptène, méthyl-1-cycloheptène-Δ_1) ou cyclooctanique (cyclooctane, méthylcyclooctane, cyclooctène, méthyl-1-cyclooctène-Δ_1).

La plupart de ces carbures ont été préparés par les auteurs eux-mêmes par des procédés qui seront décrits ailleurs. Les indices de réfraction ont été pris à l'aide du réfractomètre de Pulfrich, en utilisant la raie jaune D du sodium $\lambda_1 = 0,589\ \mu$ et la raie violette α du mercure $\lambda_2 = 0,436\ \mu$.

De leurs travaux les auteurs ont tiré les conclusions suivantes :

1° Δn varie pour les carbures d'une façon très régulière, augmentant lorsque le poids moléculaire croît: on constate que les car-

bures non saturés donnent un Δn supérieur de plus de vingt unités à celui obtenu pour le carbure saturé correspondant.

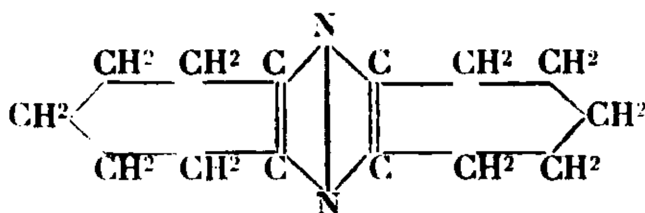
2° $\frac{\Delta n}{d}$, ainsi que l'a montré M. Darmois (1), n'est pas rigoureusement constant pour tous les carbures d'une série donnée, mais la valeur de la dispersion spécifique est sensiblement voisine (à quelques unités près) pour tous les carbures saturés, la moyenne fournit 124×10^{-4}, pour les carbures non saturés également et la moyenne donne 151×10^{-4}.

3° La nature du cycle ne fait apparaître aucune différence sensible dans cette valeur de $\frac{\Delta n}{d}$; deux carbures saturés isomères comme le méthylcyclopentane et le cyclohexane donnent respectivement 121 et 122; le cyclooctène et le méthyl-1-cycloheptène 151 et 153.

4° Toutes ces observations ne font du reste que confirmer, en les généralisant un peu, les faits déjà signalés par M. Darmois; elles peuvent, en particulier, comme l'ont montré M. Moutte et Dixmier, permettre d'apprécier assez exactement la teneur en carbures benzéniques existant dans une essence, puisque $\frac{\Delta n}{d}$, pour ces carbures et pour les deux raies utilisées, est voisin de 250×10^{-4} et que la loi d'additivité des dispersions spécifiques est vérifiée. La valeur de cette méthode de recherche d'abord, et de dosage ensuite, des carbures benzéniques ne peut être troublée par la présence des carbures hydrocycliques en C^5, C^6, C^7, C^8, puisque d'après nos observations, $\frac{\Delta n}{d}$ est sensiblement constant pour ces carbures, quel que soit le cycle auquel ils appartiennent.

MM. Godchot et Mousseron poursuivant l'étude des pipérazines substituées, exposent leurs recherches sur l'obtention de bis-pentaméthylènepipérazines.

Les auteurs ont envisagé l'hydrogénation de la bis-pentaméthylènepyrazine, P. F. 137-138°, préparée par l'un d'eux récemment (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **45**, p. 126; 1929) par action de NH^3 sur l'*o*-chloro-cycloheptanone :



Cette substance a été soumise à divers agents d'hydrogénation,

I. — L'alcool éthylique bouillant et le sodium n'a formé aucun produit d'hydrogénation.

II. — Il en est de même avec l'alcool amylique bouillant et le

(1) Darmois, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 15.

sodium; on retrouve comme précédemment la base primitive P. F. 137-138°.

Ces faits montrent la différence existant entre les deux noyaux tétra- et pentaméthyléniques; par action de Na en présence d'alcool éthylique la bis-tétra-méthylène-pyrazine donne en effet une bis-tétra-méthylène-pipérazine P. F. 133°.

III. — On a ensuite envisagé la réduction de la bis-pentaméthylène-pyrazine par l'hydrogène en présence d'oxyde de platine catalytique préparé selon la méthode de Worrhes-Adams. En 3 heures, nous avons pu fixer 1l,100 d'H^2 sur 4 grammes de bis-penta-méthylènepyrazine dissous dans $CH^3.COOH$ (soit la quantité théorique). On a isolé les bases pipéraziniques sous forme de dérivés dinitrosés, qui par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu ont fourni divers dépôts cristallins à P. F. différents; recristallisés dans l'alcool méthylique ils ont fourni les constantes suivantes :

1re fraction (0gr,250) très soluble dans l'alcool, se décompose vers 230° avant de fondre;

2e fraction (1 gr.) peu soluble dans l'alcool, P. F. 186-187°;

3e fraction (0gr,500) très soluble dans l'alcool, P. F. 148-149°.

Il a été procédé au dosage de l'azote soit par la méthode de Dumas, soit par microkjeldahlisation, ceci en raison des faibles quantités de substance obtenues; ces diverses analyses ont prouvé que nous avions en présence trois dérivés dinitrosés correspondant à trois stéréoisomères de la bis-pentaméthylènepipérazine, alors que la théorie en prévoit cinq.

(Trouvé respectivement : N 0/0 = 19,61 ; 19,74; 20,08. — Théorie pour $C^{14}H^{24}N^4O^2$: N 0/0 = 20,0).

A partir des dérivés dinitrosés nous avons essayé de préparer les bases elles-mêmes, sans traiter la première fraction à P. F. élevé, celle-ci étant en trop faible proportion.

Le dérivé dinitrosé P. F. 186-187° est décomposé par HCl et fournit une base incolore, cristallisant en prismes P. F. 100-101°; le dosage de l'azote par microkjeldahlisation montre que l'on est en présence d'une bis-pentaméthylènepipérazine (Trouvé N 0/0 = 12,82. — Théorie pour $C^{14}H^{26}N^2$: N 0/0 = 12,61). La détermination de l'alcalinité en présence de méthylorange permet de retrouver le P. M. Cette base fournit un picrate soluble dans l'alcool P.F. 165° et un dichlorhydrate infusible, peu soluble dans l'eau cristallisant avec 8 H^2O, dont la détermination argentimétrique du Cl correspond à $C^{14}H^{26}N^2.2HCl$. (Trouvé : Cl 0/0 = 24,01. — Théorie : 24,07).

Le dérivé dinitrosé P. F. 148-149° traité par HCl a fourni une base pipérazinique P. F. 58-59° (trouvé : N 0/0 = 12,73) très soluble dans l'alcool, l'acétone, dont le picrate se décompose vers 220° avant de fondre, et le dichlorhydrate est très soluble dans l'eau.

En résumé, si l'hydrogénation de la bis-pentaméthylène-pipérazine n'a pu être réalisée par nous, par le sodium soit en présence d'alcool éthylique, soit en présence d'alcool amylique bouillant, la fixation de 6 atomes d'hydrogène par la méthode catalytique au platine nous a conduits à trois bis-pentaméthylène-pipérazines stéréoisomères dont deux ont été isolées : P. F. 100-101° (dér. nitrosé P. F. 186-187°); P. F. 58-59° (dér. nitrosé P. F. 148-149°); et

une troisième based ontle dérivé nitrosé se décompose avant de fondre.

L'étude de tous ces dérivés se poursuit.

MM. Godchot et Mousseron désirant confirmer la formule de la bis-tétraméthylène-pipérazine, obtenue par hydrogénation de l'octohydrophénazine (*C. R. Ac. Sc.*, t. **180**, p. 441 ; 1925) ont étudié l'hydrogénation de la phénazine elle-même $C^{12}H^8N^2$ P. F. 170-171°.

Divers procédés d'hydrogénation ont été examinés; le sodium en milieu alcool éthylique ou alcool amylique bouillant n'a pu fournir de dérivé hydrogéné, le noyau benzénique résistant le plus souvent à ce mode d'hydrogénation.

Les auteurs ont alors soumis la phénazine dissoute dans l'acide acétique à l'action de l'hydrogène, en présence de deux grammes d'oxyde de platine, préparé selon les indications de Worrhes—Adams: dans ces conditions, un gramme de phénazine a pu fixer en deux heures 1',100 d'hydrogène, soit la quantité théorique. L'acide acétique en excès est éliminé dans le vide, le résidu de la distillation, neutralisé, est traité par $NO^2Na + HCl$: on a ainsi obtenu un précipité jaune qui, après essorage et lavage à l'eau, a été dissous dans l alcool absolu.

Après recristallisation on a recueilli des cristaux octaédriques à peine colorés en jaune, P. F. 182°, qui, analysés se trouvent répondre à la formule $C^{12}H^{20}N^4O^2$; or, nous avons déjà indiqué que l'hydrogénation de l'octohydrophénazine en présence d'oxyde de platine a fourni par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu deux dérivés dinitrosés $C^{12}H^{20}N^4O^2$ P. F. 182° et P. F. 107° correspondant à deux bis-tétraméthylène-pipérazines stéréoisomères P. F. 105° et P. F. 63°.

Cependant par fractionnement de la cristallisation alcoolique du dérivé P. F. 182° provenant de l'hydrogénation de la phénazine nous n'avons pu déceler le dérivé P. F. 107°.

L'hydrogénation de la phénazine $C^{12}H^8N^2$ et de l'octohydrophénazine $C^{12}H^{16}N^2$ conduit donc à la même base, une des trois bis-tétraméthylène-pipérazines $C^{12}H^{22}N^2$, P. F. 105° (dérivé dinitrosé P. F. 182°).

De plus il a été montré que la déshydrogénation de la bis-tétraméthylène-pipérazine par la poudre de zinc à chaud fournit la phénazine P. F. 171°; il est donc prouvé que cette pipérazine dérive bien du noyau phénazinique comme nous l'avions annoncé précédemment.

Sur un microdosage du zinc.

M. Mousseron, en collaboration avec Mme Mousseron, après avoir étudié le microdosage du fer à l'état de ferrocyanure ferrique (*Bull. Soc. chim.*, t. **48**, p. 783) ont appliqué une méthode semblable au microdosage du zinc.

Le zinc est précipité sous forme de ferrocyanure zinco-potassique $Fe^2(CN)^{12}Zn^3K^2$, le ferrocyanure de potassium, agent de précipitation, étant en excès; le composé formé est recueilli après centrifu-

gation et lavage avec une solution de NO^3K à 5 0/0, pour éviter la formation d'une solution colloïdale.

Le zinc ainsi isolé, peut être dosé selon deux procédés, l'un basé sur la transformation de l'azote de $Fe^2(CN)^{12}Zn^3K^2$ en azote ammoniacal, l'autre sur la décomposition en cyanure.

I On chauffe le précipité dix minutes avec 3 cm^3 de SO^4H^2 concentré dans un ballon microkjeldahl; aucun dégagement d'acide cyanhydrique ne se produit et la totalité de l'azote passe à l'état de $SO^4(NH^4)^2$; la solution alcalinisée par la soude est introduite dans l'appareil Parnas-Wagner et l'ammoniaque dégagée recueillie dans SO^4H^2 $n/100$.

La formule indique qu'une mol. Zn correspond à quatre mol. N et chaque cm^3 de SO^4H^2 $n/100$ combiné représente $0^{mmgr},163$ Zn.

II. Le ferrocyanure zincopotassique est traité dans le tube centrifugeur lui-même par 2 cc. de NO^3Ag $n/20$ et 10 gouttes de NH^3; l'ensemble est porté à l'ébullition; mais alors que le ferrocyanure ferrique fournissait, après décomposition, du cyanure d'argent, le ferrocyanure de zinc donne du ferrocyanure d'argent.

Le contenu du tube est additionné de 20 gouttes de NO^3H et l'excès d'argent non combiné est dosé par NH^4CNS $n/100$ en présence d'aluu de fer et d'ammoniaque.

Les diverses réactions d'équivalence montrent que chaque cm^3 de NO^3Ag $n/100$ combiné à l'état de ferrocyanure d'argent correspond à $0^{mmgr},242$ de Zn.

D'autre part, nous avons eu la preuve que la réaction précédente était quantitative par le dosage de $FeCy^6(NH^4)^4$ formé, en le précipitant par Fe^2Cl^6 dans la solution neutralisée par NO^3H, il y a formation de bleu de Prusse que l'on dose par micro-fer argentimétrique, ce dosage montre que pour 1 mmgr. de Zn on a $6^{cc},12$ NO^3Ag $n/100$ combiné (trouvé $6^{cc},0$).

Ces deux procédés fournissent des résultats satisfaisants ainsi que le prouvent les chiffres suivants :

Zn mis en expérience en mgr.	Zn trouvé en mgr,
1,25	1,22
1,00	0,98
0,50	0,48
0,20	0,19

L'étude de ce microdosage se poursuit par la recherche des moyens de séparation du zinc en présence d'autres métaux tels que Fe, Cu, Mn, Ni.

M. Fonzes-Diacon fait une communication sur le « *Rôle physique et chimique des rayons ultra-violets sur le soufre sublimé* » et en tire des déductions sur l'action anticryptogamique du soufre vis-à-vis de l'oïdium.

Cette importante note sera insérée dans le *Bulletin*.

Action de l'acide lactique à diverses concentrations sur les bicarbonates et les acétylacétates du sang.

MM. P. Cristol et P. Monnier exposent ce qui suit :

L'un d'entre eux a montré en 1929, qu'en extrayant par l'acide sulfurique à 5 0/0 le CO^2 total du plasma pour doser la réserve alcaline avec l'appareil gazométrique et la méthode de D. D. van Slyke (*Journ. of biol. Chem.*, t. **30**, p. 347-348; 1917) dans le sang de diabétiques acétonémiques, on décarboxyle en outre une partie de l'acide acétylacétique du plasma (*C. R.*, t **188**, p. 1451; 1929). Cette décarboxylation est d'ailleurs bien plus complète avec la technique et l'appareil de Lescœur et Mlle Manjean (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **11**, p. 731-744: 1929; *Bull. Soc. chim. France*, section de Montpellier, séance du 21.3.1929). Nous avons essayé d'autres acides pour savoir si dans les conditions de la technique de van Slyke nous pourrions, avec l'un d'entre eux obtenir une décomposition des bicarbonates sans décarboxylation de l'acide acétylacétique. Nous ne rapportons ici que nos recherches sur l'acide lactique. Ce dernier a été employé en solution de titre 0,5 *n*, 0,66 *n* et *n*. A ces trois concentrations sur des sangs normaux le chiffre de la réserve alcaline a été le même qu'avec SO^4H^2 à 5 0/0. Dans les sangs diabétiques nous avons de même observé avec l'acide lactique une décarboxylation de l'acide acétylacétique égale à celle obtenue dans les mêmes conditions avec l'acide sulfurique à 5 0/0.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 17. — La méthode des oxy-combinaisons polyatomiques dans la synthèse des sols électronégatifs. — Troisième communication. — Formation du sol de l'hydroxyde de fer en présence d'acide citrique; par A. DOUMANSKY et T. P. TIAGELOVA.

(7.7.1930.)

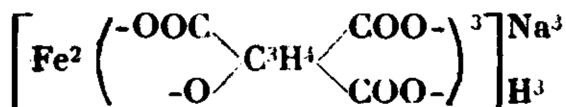
1. Les résultats des recherches avec l'acide tartrique donnent lieu de supposer qu'il est possible d'utiliser les autres oxyacides organiques, et l'acide citrique en particulier, pour la formation des sols, et que dans ce cas la suite du phénomène doit être la même :

Ion → ion complexe → micelle.

Nous nous sommes proposé d'étudier le problème de l'analyse de la formation du sol de l'hydroxyde de fer en présence de l'acide citrique.

Les sels citriques de fer ont été analysés par un certain nombre d'auteurs (Pickering, Ziboni, Belloni, etc.). Leurs travaux traitent de préférence de la formation de divers sels de l'acide citrique et du fer en forme d'ion positif. Nous n'examinerons pas ces travaux et nous ne mentionnerons que ceux d'eutre eux qui traitent (quelquefois en passant) des combinaisons complexes contenant le fer dans l'anion.

Pickering (1), par exemple, montre que les acides tartrique, malique et citrique se combinent avec $Fe(OH)^3$ en formant des solutions limpides. Dans les combinaisons obtenues, le fer se trouve dans la partie électronégative. Gérok (2) admet l'existence des acides métalorganiques. Mais les indications les plus intéressantes sont données par Belloni (3) sur la formation d'un citrate ferrisodique vert, dont la structure corresponderait à la formule suivante :



dans le cas où une molécule de chlorure de fer correspond à 1,5 molécule du citrate de sodium.

Dans toutes nos recherches avec l'acide citrique nous avons eu affaire à cette solution verte.

En ce qui concerne les propriétés colloïdales il n'y a pas d'études qui leurs soient consacrées spécialement et on ne trouve que quelques indications, par exemple A. Quartaroli (4) indique que les citrates basiques de fer forment le côue de Tyndall.

2. Déjà nos expériences préliminaires ont montré qu'en partant d'un sel de fer soluble, dans notre cas du chlorure de fer, et en ajoutant une base (NaOH) en présence d'acide citrique ou de citrate de sodium, ou n'obtient pas d'hydrate de fer dans le précipité. Le système, tout en conservant l'apparence d'une solution, montre une série de changements extérieurs à mesure qu'on ajoute la base.

La solution jaune de $FeCl^3$, avec une quantité suffisante de citrate de Na, devient d'un vert clair; la base fait passer cette solution d'une couleur orange à une couleur rouge-orange, rouge et enfin rouge-brun; les dernières solutions donnaient l'effet de Tyndall. Finalement avec une certaine quantité de base, un précipité brun se forme et le liquide au-dessus de ce précipité devient incolore ou quelque peu jaunâtre.

Tous ces changements de couleur sont dus à la formation du sel de l'hydroxyde de fer à partir de la solution verte. Finalement, il y a sédimentation complète.

Avant d'aborder l'étude de ce procédé de formation du colloïde, si bien déterminé par la variation de couleur, nous allons l'exposer par la méthode graphique.

(1) S. Pickering, *J. Ch. Soc., London*, 1913, t. 103, p. 1354; *C.B.*, 1913, II, p. 1463.
(2) J. E. Gérok, *C. B.*, 1903, II, p. 231.
(3) E. Belloni, *Gazz. ch. ital.*, 1920, t. 50, II, p. 159; *C. B.*, 1921, I, p. 528.
(4) Quartaroli, *C. B.*, 1914, II, p. 864; *Gazz. ch. ital.*, t. 44, I, p. 418.

la représentation de l'équilibre dans ce système de trois ants : $FeCl^3$ — citrate de Na — NaOH en fonction de leurs és mutuelles, il est très commode d'employer le triangle de omme système de coordonnées.
olutions initiales étaient normales pour le $FeCl^3$ et le citrate et 0,1 *n* pour la soude.

TABLEAU I.

$FeCl^3$ cc.	Citrate de Na cc.	NaOH cc.	Etat du système: Initial	Etat du système: Après 24 heures
2	2	11	Résidu	Résidu
»	4	9	Résidu	»
»	6	7	»	»
»	8	5	»	»
»	10	3	Au début, un sol rouge devient turbide	Résidu
»	12	1	Orange clair	Vert
4	2	9	Résidu	Résidu
»	4	7	»	»
»	6	5	Au début, rouge foncé, limpide	Résidu
»	8	3	Sol rouge foncé, limpide	Sol
»	10	1	Orange	Vert
6	2	7	Au début, rouge, limpide ensuite trouble	Résidu
»	4	5	Sol rouge foncé, limpide	Sol un peu trouble
»	6	3	Rouge, peu intense	Sol
»	8	1	Solution orange	Solution orange
9	2	4	Au début turbide, ensuite rouge limpide	Sol rouge foncé, limpide
»	4	2	Orange limpide	Orange
11	2	2	Orange	Résidu avec un sol rouge en dessus
13	1	1	De même	De même

ombres de cc. de NaOH dans le tableau se rapportent à une n normale, c'est-à-dire que l'expérience a été faite avec des és dix fois plus grandes.

Si l'on porte ces données sur le triangle, on obtient (fig. 1) :

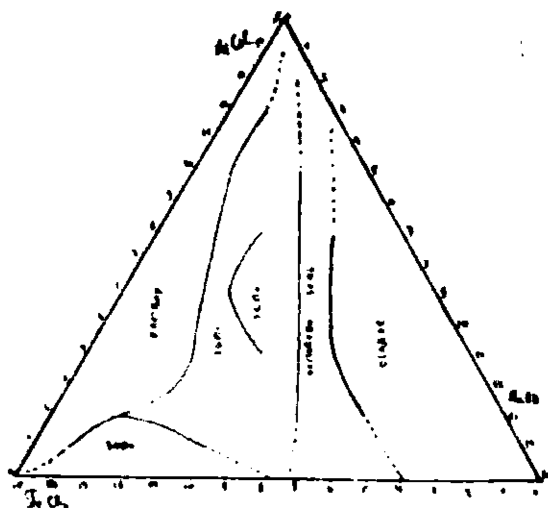


Fig. 1.

1. La région du résidu est sur le côté droit du triangle, où se trouve un excès de la base comparativement au chlorure de fer.

2. La région des solutions se trouve sur le côté gauche du diagramme, c'est à dire qu'elle correspond aux points ayant un excès de chlorure de fer et de citrate de sodium par rapport à la base.

Il faut noter que les systèmes à excès de citrate de sodium et à déficit de base sont instables. Ils sont colorés d'abord en orange, cette couleur étant due à la formation partielle de l'hydroxyde colloïdal, mais au bout de 24 heures les systèmes prennent de nouveau la couleur verte de la solution initiale.

Nous avons le cas d'un équilibre dynamique : l'hydroxyde colloïdal, qui se forme au début sous l'influence du citrate de sodium, redevient le complexe initial.

La vitesse de formation de l'hydroxyde est probablement plus grande que la vitesse de formation du complexe. Le coin gauche présente une turbidité d'abord, un sol ensuite.

3. Enfin, la région du sol occupe la partie centrale du diagramme.

Entre ces régions il n'y a pas de limites prononcées, elles se transforment peu à peu l'une dans l'autre. Par exemple, nous avons sur le diagramme entre la région du sol et celle du résidu les points indiquant un sol instable, qui est d'abord turbide, mais qui finit par donner un résidu au bout d'un certain temps.

Analyse de la formation de l'hydroxyde de fer en présence d'acide citrique.

Nous avons basé notre analyse du système : $Fe\,Cl^3$ — citrate de Na — NaOH, sur la conception que les complexes solubles servent de matière initiale pour la formation de la particule colloïdale-micelle.

Pour observer la formation des complexes et leurs rôles dans la formation du colloïde nous avons employé les méthodes suivantes : la conductivité électrique, la cryoscopie, la méthode des électrodes de dimensions inégales, l'absorption de la lumière et d'autres.

Le titrage conductométrique donne la possibilité de déterminer

quelques états intermédiaires du système (5). Pour les observer nous avons étudié la variation de la conductivité électrique des composants au cours des variations graduelles du système et à partir de ces valeurs observées nous avons calculé la conductivité finale du système. Nous appelons cette valeur la valeur « calculée ».

Nous avons déterminé ensuite expérimentalement la conductivité du système entier et nous donnons à cette valeur le nom de valeur « trouvée ».

La comparaison de ces deux conductivités du système et la différence entre les deux valeurs nous offrent le moyen de porter un jugement sur les processus à l'intérieur du système.

Dans notre cas le titrage conductométrique était fait par la base, séparément pour le $FeCl^3$ et pour l'acide citrique, et ensuite pour un mélange des deux.

On a ajouté à une certaine quantité de la solution d'un composant des quantités définies de la base et l'on a déterminé non pas la conductivité elle-même, mais la position du contact sur la règle (l'arrangement des appareils étant le même que pour la détermination de la conductivité électrique). La résistance dans les boîtes était la même pendant toute la durée de l'expérience.

Les concentrations des solutions étaient :

NaOH (1 *n* avec la correction 0,937) = 0gr,0375
$FeCl^3$ (1 *n* — — 0,904) = 0gr,0489

La solution de citrate de sodium était moléculaire.

Les tableaux et les courbes sont les suivants :

TABLEAU II.

Titrage du chlorure ferrique par une base.
Résistance, 20 ohms.

N°	$FeCl^3$	NaOH	Div. sur la règle
1	20 cc.		48,7
2	—	1 cc.	48,0
3	—	2	47,5
4	—	4	48,7
5		5	49,0
6	—	7	49,0
7	—	9	49,9
8	—	11	56,4

TABLEAU III.

Titrage de l'acide citrique.
Résistance, 150 ohms.

N°	Ac. citrique	NaOH	Div. sur la règle
1	20 cc.		49,5
2	—	1 cc.	46,6
3	—	2	56,1
4	—	2,5	58,9
5	—	3	62,7
6		4	68,2

(5) A. DOUMANSKY et collaborateurs, *J. de la Soc. phys.-Chim. russe*, 1926, t. 58, p. 326.

TABLEAU IV.

Titrage du mélange $FeCl^3$ + acide citrique.
Résistance, 20 ohms.

N°	$FeCl^3$ cc.	Acide citrique cc.	NaOH cc.	Div. sur la règle	N°	$FeCl^3$ cc.	Acide citrique cc.	NaOH cc.	Div. sur la règle
1	5	15	»	53,5	11	5	15	10	34,0
2	»	»	1	51,5	12	»	»	11	37,5
3	»	»	2	45,5	13	»	»	12	38,7
4	»	»	3	41,5	14	»	»	13	39,5
5	»	»	4	37,2	15	»	»	14	40,5
6	»	»	5	34,7	16	»	»	15	41,0
7	»	»	6	33,0	17	»	»	16	40,7
8	»	»	7	32,7	18	»	»	17	41,5
9	»	»	8	32,7	19	»	»	18	42,0
10	»	»	9	33,5					

Pour comparer ces courbes entre elles nous les portons sur le même diagramme (v. fig. 2).

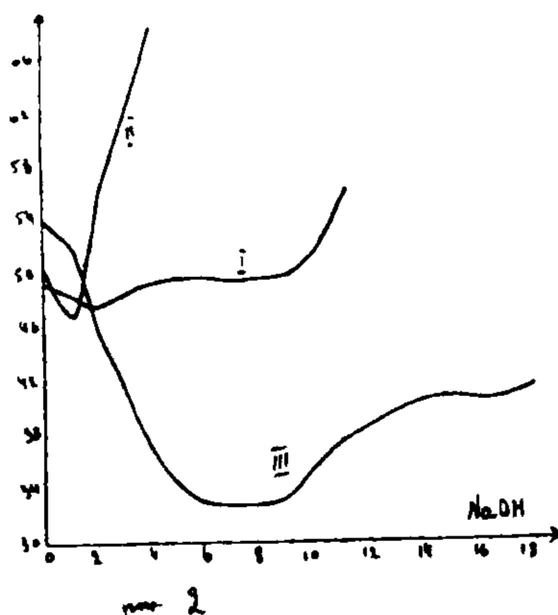


Fig. 2.

Dans tous les cas, les abscisses sont les quantités de la base en cm.³ et les ordonnées — les divisions de la règle, correspondant aux positions du contact au minimum du son.

La méthode du titrage conductométrique ne peut être considérée dans notre cas, que comme *méthode d'orientation*.

Les conditions de notre expérience n'étaient pas suffisamment

précises pour permettre des calculs à partir des données obtenues et nous ne ferons pas de conclusions définitives à partir de ces données. Il faut cependant remarquer que le titrage conductométrique indique déjà les états qui ont été observés ensuite avec des méthodes plus précises.

On voit sur la fig. 2 que la courbe de titrage pour le mélange est nettement distincte des courbes des composants, d'où il suit que le mélange n'est pas un simple mélange de ces composants.

La courbe III est la plus intéressante, elle correspond au processus de la formation du colloïde.

Elle montre d'abord une chute rapide de la conductivité électrique, ce qui indique la disparition des ions et la formation d'une combinaison faiblement dissociée (le complexe initial avec le fer dans l'anion); la courbe monte ensuite lentement vers la région de la formation du sol à partir du complexe initial.

Les courbes obtenues indiquent ainsi déjà le processus de la formation du sol, que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

4. La méthode des électrodes de grandeurs différentes (6) a donné avec notre système un tableau très intéressant.

Notre arrangement consistait en deux plaques de Pt, de grandeurs différentes, plongées dans un gobelet contenant la solution initiale et formant un circuit avec un galvanomètre à miroir (précision de 10^{-10} amp.). Le liquide était remué avec un agitateur et le circuit se fermait par une clef. Les lectures des déviations étaient faites à l'échelle du galvanomètre. Le second composant fut ajouté à l'aide d'une burette par quantités définies et pour chaque point on observait :

1° La position zéro, avec un circuit ouvert, marquée dans les tableaux 5 et 6 par « ouv. ».

2° La position avec circuit fermé, après l'addition d'une certaine quantité du second composant et après avoir agité le mélange. Cette position est marquée par « ferm. ».

3° La position au moment du démarrage du moteur, indiquée par « mot ».

4° La position à l'arrêt du moteur, indiquée par « sans ».

5° La position zéro vérifiée, après interruption du circuit, marquée « ouv. ».

Le démarrage du moteur provoquait habituellement dans le système un décalage de la position zéro du galvanomètre, et comme valeur finale la position après l'arrêt du moteur, marquée par « saus », a été acceptée. Cette position ne coïncide pas toujours avec la position d'avant la mise en marche du moteur.

La première détermination avec les électrodes de grandeurs différentes a été faite avec le système : $FeCl^3$, citrate de sodium, soude caustique.

Le gobelet était rempli du mélange de $FeCl^3$ et de citrate de Na, c'est-à-dire de la solution initiale complexe verte et l'on y ajoutait la base, en lisant chaque fois la position du spot du galvanomètre.

(6) A. Doumansky et T. A. Granskaja, *J. de la Soc. Phys.-Chim. russe*, 1929, t. 61, p. 1819.

Les résultats sont donnés dans le Tableau V.

TABLEAU V.

Mélange initial : $FeCl^3$. 25 cc. + 25 cc. de citrate de sodium.
$FeCl^3$ 0gr,0388; citrate de sodium 1 mol.

N°	NaOH Ajouté (en cc.)	Div. de l'échelle
1	»	Ouv. 22,0
		Ferm. 21,1
		Mot. 21,5
		Sans 21,0
		Ouv. 22,0
2	4	Ouv. 22,0
		Ferm. 21,5
		Mot. 21,5
		Sans 21,5
		Ouv. 22,0
3	10	Ouv. 22,0
		Ferm. 21,8
		Mot. 21,8
		Sans 21,8
		Ouv. 22,0
4	15	Ouv. 22,0
		Ferm. 22,0
		Mot. 22,0
		Sans 22,0
		Ouv. 22,0
5	20	Ouv. 22,0
		Ferm. 22,5
		Mot. 22,5
		Sans 22,5
		Ouv. 22,0
6	23 (Précipité)	Ouv. 22,0
		Ferm. 22,6
		Mot. 22,6
		Sans 22,6
		Ouv. 22,0
7	25	Ouv. 22,0
		Ferm. 22,5
		Mot. 22,5
		Sans 22,5
		Ouv. 22,5
8	30	Ouv. 22,0
		Ferm. 22,5
		Mot. 22,5
		Sans 22,5
		Ouv. 22,0

L'interprétation graphique des valeurs contenues dans ce Tableau donne la courbe suivante (fig. 3) :

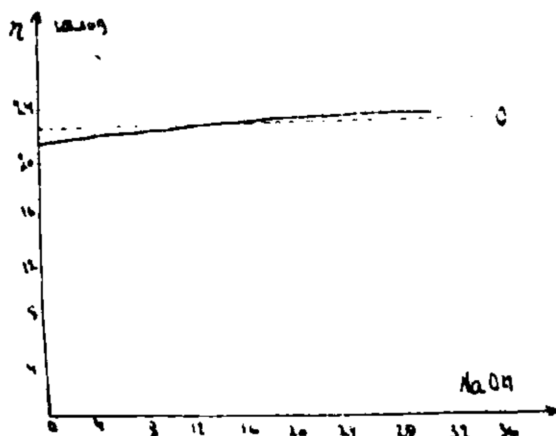


Fig. 3.

Les abscisses sont les quantités de NaOH et comme ordonnées sont portés les écarts du galvanomètre de sa position zéro. Cette position est marquée sur le diagramme par une ligne pointillée et correspond à la division 22 de l'échelle.

Notre courbe, au lieu de former la courbe caractéristique en S, est presque parallèle à l'axe des abscisses à une très petite distance de la ligne zéro.

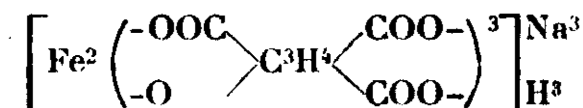
L'addition de la base à la solution initiale verte donne lieu à la formation du sol colloïdal de l'hydroxyde de fer, qui ne réagit pas avec les plaques en platine.

Les sels de fer donnent habituellement un effet considérable avec la méthode des électrodes inégales. Par conséquent, dans notre cas, nous avons affaire non pas à un sel de fer ordinaire, mais à une combinaison où le fer ne fait pas paraître les propriétés de son ion. Cet effet, obtenu avec les électrodes inégales semble plausible, si l'on prend en considération l'indication faite plus haut sur la possibilité de formation d'une combinaison complexe de fer avec le citrate de sodium, ce complexe contenant le fer dans la partie négative du complexe.

Dans le but d'élucider finalement cette question nous avons examiné par la méthode des électrodes inégales la formation du complexe initial de couleur verte (comme tel).

Comme nous l'avions indiqué, c'est le mélange du chlorure de fer avec le citrate de sodium qui nous a servi de système initial pour la formation de l'hydroxyde de fer colloïdal.

Si l'on mélange ces solutions, la coloration de liquide est très intense dans le cas, où 1,5 molécule au moins de citrate de Na correspond à une molécule de $FeCl^3$. Cette proportion correspond à l'indication de Belloni sur la formation dans ces conditions du citrate ferrisodique, dont la formule, comme déjà mentionné, est la suivante :



Le fer se trouve ici dans le radical négatif du complexe.

Nous avons fixé notre attention sur cette formule parce qu'il suit des travaux précédents sur le rôle des oxy-combinaisons organiques dans la formation du colloïde, que les combinaisons complexes d'un métal lourd avec un oxy-acide organique servent de matière primaire pour la formation d'une particule colloïdale. Dans tous les cas le métal lourd se trouve dans la partie négative de la molécule. C'est pourquoi nous avons étudié la formation du complexe initial par la méthode des électrodes inégales.

Les électrodes étaient plongées dans un gobelet avec la solution de chlorure de fer, à laquelle on ajoutait du citrate de sodium dosé.

Les observations étaient faites d'après la même méthode. Les résultats sont donnés dans le Tableau VI et fig. 4 (courbe I).

L'expérience a été refaite avec les mêmes solutions et les résultats

obtenus ont été presque identiques, comme on le voit sur les courbes de la fig. 4 (courbe II).

Tableau VI.

$FeCl^3$, titre $0^{gr},0347$; citrate de sodium, titre $0^{gr},1319$.
Solution initiale : 25 cc. $FeCl^3$.

N°	Citr. de Na cc.	Div. de l'échelle	N°	Citr. de Na cc.	Div. de l'échelle	N°	Citr. de Na cc.	Div. de l'échelle
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ferm. (— 10,8)			Ferm. 20,1			Ferm. 21,5
1	-	Mot. (— 17,3)	7	16	Mot. 20,1	13	28	Mot. 21,5
		Sans (— 9,2)			Sans 20,1			Sans 21,5
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ferm. (— 5,2)			Ferm. 20,3			Ferm. 21,6
2	5	Mot. (— 11,2)	8	17	Mot. 20,3	14	30	Mot. 21,6
		Sans (— 4,9)			Sans 20,3			Sans 21,6
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ferm. 1,5			Ferm. 21,1			Ferm. 21,7
3	10	Mot. (— 3,5)	9	19	Mot. 21,1	15	33	Mot. 21,7
		Sans 1,7			Sans 21,1			Sans 21,7
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
	13	Ferm. 14			Ferm. 21,3			Ferm. 21,8
4	color.	Mot. 13,4	10	21	Mot. 21,3	16	36	Mot. 21,8
	verte	Sans 13,5			Sans 21,3			Sans 21,8
		Ouv. 23			Ouv. 23			Ouv. 23
		Ouv. 23			Ouv. 23			
		Ferm. 18,5			Ferm. 21,4			
5	14	Mot. 18,4	11	23	Mot. 21,4			
		Sans 18,5			Sans 21,4			
		Ouv. 23			Ouv. 23			
		Ouv. 23			Ouv. 23			
		Ferm. 19,8			Ferm. 21,5			
6	15	Mot. 19,7	12	25	Mot. 21,5			
		Sans 19,8			Sans 21,5			
		Ouv. 23			Ouv. 23			

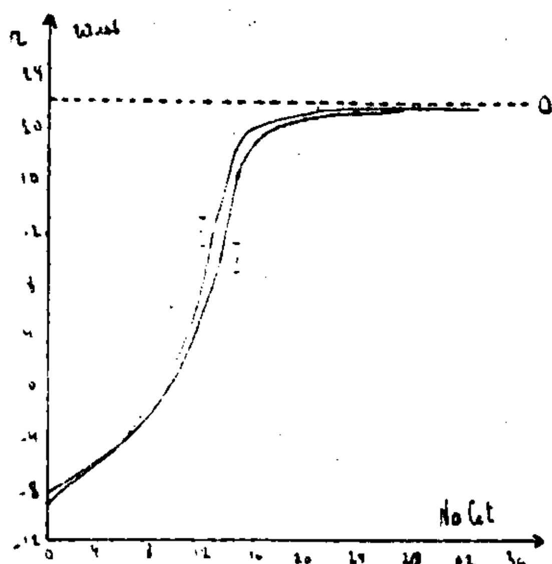


Fig. 4.

L'analyse des courbes montre en premier lieu, que les points d'inflexion des courbes correspondent au changement de couleur du système, qui se colore en vert, c'est-à-dire à la fin de la formation du complexe.

L'effet obtenu avec les électrodes inégales se manifeste par le changement du potentiel d'une plaque à partir d'une certaine valeur jusqu'à zéro à mesure qu'on ajoute le citrate de sodium; cet effet peut être dû à la disparition des ions fer dans le système.

L'inflexion rapide de la courbure correspond à la fin de la réaction; le citrate ajouté après ce point reste simplement en excès et n'a pas d'influence sur le changement du potentiel.

Les courbes obtenues représentent la marche générale de la réaction de formation du complexe. Pour avoir un jugement plus net sur le complexe lui-même nous avons tracé, à partir des données obtenues, une « courbe différentielle » (fig. 5).

Nous avons calculé les différences des écarts du galvanomètre pour un cm³ de citrate ajouté (tableau VII).

Les abscisses sont les quantités de citrate de Na en cm³. Les ordonnées sont les écarts du galvanomètre correspondant à 1 cc. de citrate dans le même point.

Les deux courbes ont un maximum de déviation du galvanomètre dans le même point, correspondant à 14 cm³ de citrate dans 25 cc. de chlorure de fer, c'est-à-dire pour une combinaison d'une molécule de chlorure de fer avec 1,32 molécule du citrate de sodium.

Nous avons déjà mentionné que, pour la formation du complexe Belioni, la proportion des composants est de 1 : 1,5.

Les valeurs obtenues sont suffisamment rapprochées de celles-ci pour qu'on puisse admettre la formation du citrate ferrisodique vert dans la région de l'inflexion de la courbe et du maximum de la chute de potentiel. La coloration verte de la solution coïncide également avec l'inflexion de la courbe.

Pour la formation du sol en présence de l'acide citrique, l'existence

TABLEAU VII.

Pour la courbe I.			Pour la courbe II.		
N°	Quantité de citrate de Na cc.	Ecart du galv. pour 1 cc. de citrate de Na Δn	N°	Quantité de citrate de Na cc.	Ecart du galv. pour 1 cc. de citrate de Na Δn
1	5	0,86	1	5	0,51
2	10	1,32	2	8	0,54
3	13	3,92	3	10	1,45
4	14	5,0	4	11	2,4
5	15	1,3	5	11,5	3,2
6	16	0,3	6	12	3,0
7	17	0,2	7	12,5	2,8
8	19	0,4	8	13	4,2
9	21	0.1	9	13,5	7,4
10	23	0,05	10	14	7,6
11	25	0,05	11	15	3,3
12	28	»	12	16	0,7
13	30	0,05	13	18	0,2
14	33	0,03	14	20	0,1
15	36	0,03	15	23	0,03

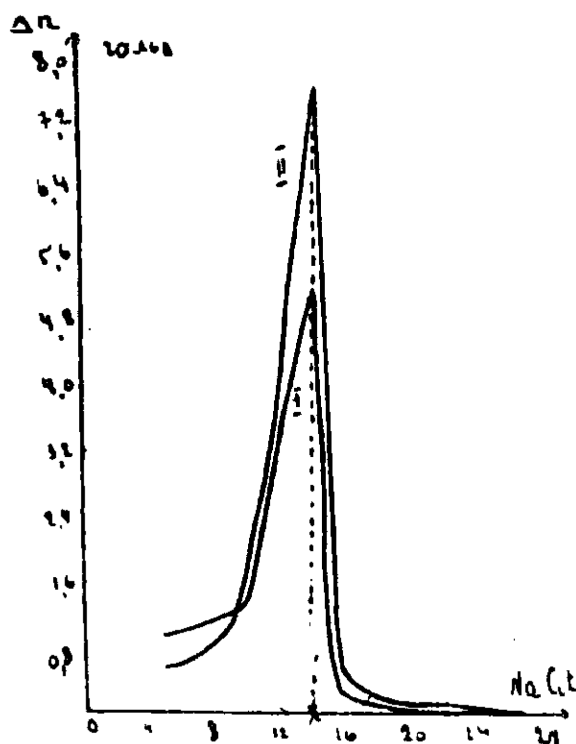


Fig. 5.

et la nature du complexe initial sont de grande importance. La méthode des électrodes inégales explique jusqu'à un certain degré cette question. Pour la préciser nous avons encore étudié le système $FeCl^3$ — citrate de sodium par les méthodes de conductivité électrique et de cryoscopie.

5. Nous avons déterminé la conductivité électrique pour un mélange de chlorure de fer et de citrate de sodium en variant les quantités de ce dernier composant, ainsi que pour les solutions $FeCl^3$: χ_1 et citrate de sodium : χ_2. Ces conductivités sont marquées comme conductivité *trouvée* : χ_3.

Pour les *calculs* de la conductivité électrique: χ_4 nous avons fait des observations avec chaque composant séparément en mêmes dilutions. La comparaison de ces deux valeurs pour le même système nous donne la possibilité de suivre la marche de la réaction. Les résultats de l'expérience sont donnés dans le Tableau VIII et représentés par les courbes de la Fig. 6.

Tableau VIII (7)

Courbes III et IV.					Courbe II.			Courbe I.		
$FeCl^3$	Citr. de Na cc.	H^2O cc.	χ_3	χ_4	Citr. de Na cc.	H^2O cc.	χ_2	$FeCl^3$	H^2O cc.	χ^1
10	1	14	0,02805	»	»	»	»	10	15	0,0236
»	2	13	0,0300	0,0327	2	23	0,00910	»	»	»
»	3	12	0,0331	0,0365	3	22	0,0129	»	»	»
»	4	11	0,0319	0,0394	4	21	0,0158	»	»	»
»	5	10	0,0321	»	6	19	0,0215	»	»	»
»	6	9	0,0336	0,5451	9	16	0,0302	»	»	»
»	9	6	0,0381	0,05379	12	13	0,0359	»	»	»
»	12	3	0,0445	0,0595	15	10	0,0398	»	»	»
»	15	»	0,0489	0,0634	»	»	»	»	»	»

La courbe I se rapporte au système $FeCl^3$ et H^2O. Elle est parallèle à l'axe des abscisses, parce que la quantité du chlorure ferrique ne varie pas dans le système et, pour tous les points, nous avons la même grandeur pour la conductivité électrique du composant.

La courbe II montre la proportionnalité directe entre la conductivité électrique et les quantités de citrate de Na.

Les courbes III et IV représentent les conductivités trouvées et calculées du mélauge $FeCl^3$ et citrate de sodium. Ces deux courbes divergent considérablement.

(7) Les concentrations des solutions initiales étaient : titre pour le $FeCl^3$ = 0gr,0388, titre pour le citrate de Na = 0gr,1401.

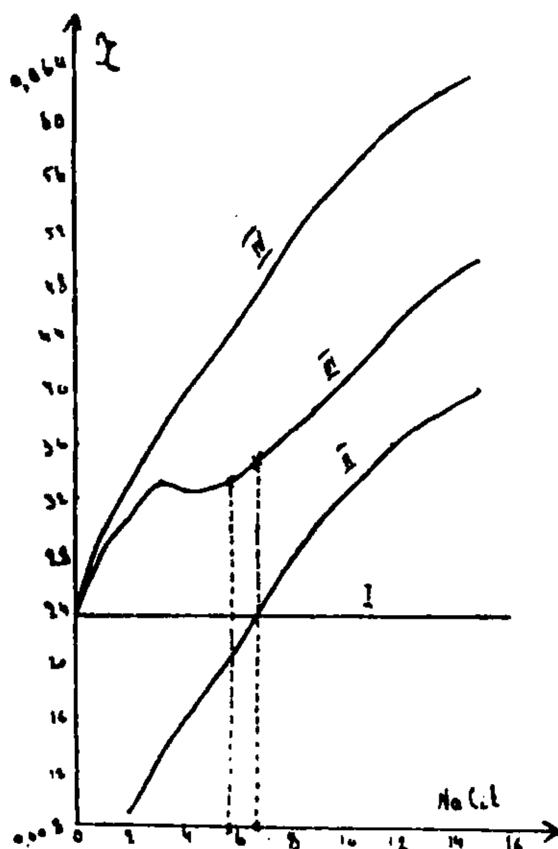


Fig. 6.

En premier lieu la valeur trouvée de la conductivité est plus petite que la valeur calculée. Par conséquent la réaction diminue la quantité des ions dans le système. Ensuite, la courbe des valeurs trouvées à une inflexion, qui l'écarte d'une manière très prononcée de la courbe des valeurs calculées.

Par suite des résultats que nous avons obtenus par la méthode des électrodes inégales sur la formation dans le système donné d'un complexe contenant dans son radical négatif le Fe, nous tenons à expliquer cette inflexion de la courbe par la formation d'un complexe semblable. Quand le système s'appauvrit en ions positifs, de fer, la conductivité électrique baisse.

La partie ascendante de la courbe après le point d'inflexion correspond à un excès de citrate de sodium. Le système ne varie plus et les deux courbes, celle des valeurs trouvées et celle des valeurs calculées, sont presque parallèles.

Admettons que le complexe Belloni se forme dans le système et prenons sur la courbe des valeurs obtenues pour le mélange le point correspondant à la formation de ce complexe. Le calcul montre que ce point correspond à 6,6 cm^3 de notre solution du citrate de sodium. Or, ce point se trouve à la proximité du point d'inflexion.

La méthode des électrodes inégales nous avait donné la relation 1 : 1,32. Le calcul à partir de cette relation donne pour la quantité de citrate de Na la valeur de 5,7 cc. Si l'on porte ce point sur notre

graphique, on voit qu'il coïncide encore mieux avec l'inflexion de la courbe.

La détermination de la conductivité électrique confirme donc de son côté la supposition, que nous avions déjà faite à partir de notre analyse du système par la méthode des électrodes inégales, notamment que dans un mélange de chlorure de fer avec le citrate de sodium se forme un complexe, contenant le fer dans la partie négative de la molécule. Les propriétés de ce complexe sont analogues aux propriétés du citrate ferrisodique de Belloni.

6. Finalement nous avons étudié le même système initial par la méthode de cryoscopie. Nous avons déterminé l'abaissement du point de congélation des solutions pour chaque composant et pour leur mélange comme nous avions procédé par la méthode de conductivité.

Les quantités de citrate de sodium étaient augmentées graduellement, tandis que la quantité de chlorure ferrique dans le mélange restait invariable.

Chaque composant a été examiné en dilution correspondante à son contenu dans le mélange à un point donné. Pour obtenir les valeurs « trouvées » de l'abaissement du point de congélation du mélange, nous avons introduit un nouveau composant, NaCl, qui se produit par la réaction du chlorure ferrique avec le citrate de sodium.

Nous reviendrons au calcul plus tard. Le Tableau IX donne les valeurs des abaissements obtenus.

Les valeurs :

D_1	pour le système	$FeCl^3$ + citrate de sodium
D_2	—	citrate de sodium + H^2O
D_3	—	$FeCl^3 + H^2O$

ont été déterminées directement avec les solutions préparées. La valeur D_4 était déterminée pour les solutions de NaCl, dont la quantité correspondait chaque fois à la quantité de NaCl contenu dans uu système donné comme résultat d'une réaction définie.

Nous avons admis à partir de ce qui précède, que la réaction du mélange se produit avec formation du citrate ferrisodique :



$$2FeCl^3 + 3C^6H^5O^7Na \rightarrow [Fe^2(C^6H^4O^7)^3]Na^3H^3 + 6NaCl$$

Nous avons calculé pour chaque phase intermédiaire de notre système la quantité de NaCl qui se forme au cours de cette réaction avec la quantité correspondante de citrate de sodium.

Pour toutes les phases, avec des quantités de citrate de sodium dépassant 6,6 cc., la quantité de NaCl reste invariable et se trouve égale à $0^{gr},4196$, parce que, d'après la réaction indiquée, la formation est déterminée, quand nos solutions sont dans le rapport de 10 cc. de $FeCl^3$ à 6,6 cc. de citrate de Na.

La solution de NaCl a été préparée concentrée et les autres solutions ont été obtenues par dilution.

D_5 a été calculé par addition des abaissements des points de congélation du chlorure ferrique, du citrate de Na et du chlorure de

TABLEAU IX.

10 cc. de $FeCl^3$ dans tous les cas.

Citrate de Na cc.	H^2O cc.	D_1	Citrate de Na cc.	H^2O cc.	D_2	$FeCl^3$ cc.	H^2O cc.	D_3	gr. NaCl sur 25 cc. H^2O	D_4	$D_5 = D_1 + D_2 + D_4$	$D_5 - D_1$
1	14	0,826	1	24	0,18	10	15	0,648	0,0635	0,17	0,998	0,172
2	13	0,980	2	23	0,300	»	»	»	0,1270	0,32	1,268	0,288
3	12	1,143	3	22	0,414	»	»	»	0,1905	0,47	1,532	0,389
4	11	1,252	4	21	0,552	»	»	»	0,2540	0,63	1,830	0,578
5	10	1,32	5	20	0,670	»	»	»	0,3174	0,77	2,088	0,768
6	9	1,400	6	19	0,802	»	»	»	0,3809	0,94	2,39	0,99
7	8		7	18		»	»	»	0,4196	1,01		
8	7		8	17		»	»	»	»	»		
9	6	1,774	8	16	1,19	»	»	»	»	»	2,878	1,074
10	5		10	15		»	»	»	»	»		
11	4		11	14		»	»	»	»	»		
12	3	2,137	12	13	1,57	»	»	»	»	»	3,228	1,091

Na en proportions correspondantes à leurs quantités contenues dans le système. On avait obtenu ainsi la courbe calculée des abaissements du système. On a calculé finalement la différence entre l'abaissement du système, déterminé par expérience, et l'abaissement calculé pour les mêmes points de la courbe d'après les composants.

Toutes ces valeurs sont portées en courbes et forment le diagramme de la fig. 7.

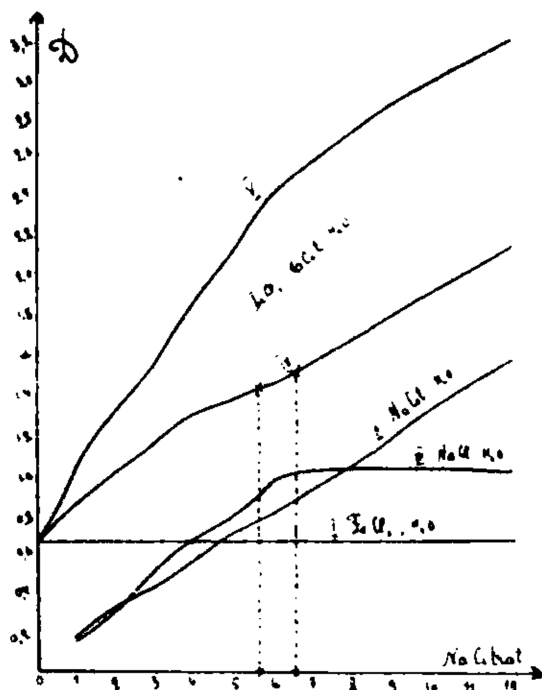


Fig. 7.

Considérons chaque courbe séparément :

La courbe I, représentant le système : $FeCl^3 + H^2O$, est parallèle à l'axe des abscisses, comme pour la conductivité électrique, parce que la quantité de chlorure ferrique reste invariable dans tous les points.

La courbe II, représentant le système : citrate de Na + H^2O, est une ligne droite, ce qui montre que l'abaissement augmente en proportion de l'augmentation de la teneur en citrate de Na dans le système.

La courbe III, représentant le système : NaCl + H^2O monte d'abord uniformément, parce que par addition de citrate de sodium se produit une réaction, qui sépare le chlorure de sodium.

A la fin de la réaction de formation du complexe, ce qui correspond à 6,6 cc. de citrate de Na pour la quantité donnée de $FeCl^3$, il ne se forme plus de chlorure de sodium dans le système et la courbe est parallèle à l'axe des abscisses.

La courbe IV des abaissements obtenus pour le système : $FeCl^3$ + citrate de Na en fonction des variations que ce système subit, montre une inflexion dans la partie où se trouve le point 6,6 correspondant à la formation du complexe. Cette inflexion est moins prononcée que dans le cas des conductivités.

La courbe V des valeurs calculées pour le même système est disposée plus haut que la courbe des valeurs trouvées et son plus grand écart est dans le point 6,6 correspondant à la fin de la formation du complexe. Ensuite les deux courbes, la courbe calculée et la courbe trouvée, sont presque parallèles l'une à l'autre.

La courbe VI donne les différences des valeurs de l'abaissement, dans chaque point des courbes, des valeurs trouvées et calculées Elle monte d'abord, parce que la différence des abaissements augmente au fur et à mesure de la formation du complexe, atteint son maximum au moment de la fin de cette réaction (6,6) et se trouve ensuite parallèle à l'axe des abscisses, parce que les courbes ne divergent plus.

Nous avons ainsi un tableau tout à fait analogue à celui que nous avons obtenu par l'étude de la conductivité électrique : ce tableau *correspond à la diminution de la quantité des ions dans le système.*

Analyse du procédé de la formation de l'hydroxyde de fer dans le système.

7. La formation de l'hydroxyde de fer colloïdal a été étudiée dans ses phases intermédiaires par des méthodes de chimie physique.

La phase initiale est le système de départ : le chlorure ferrique et le citrate de sodium qui forment, comme on l'a montré plus haut, un complexe de citrate ferrisodique. Par addition de base à ce système on obtient les phases intermédiaires de la formation du sol de l'hydroxyde de fer, jusqu'à ce qu'un résidu soit précipité.

Nous considérons la formation du sol comme le résultat de l'hydrolyse de notre complexe initial ; à la suite de cette hydrolyse se forme une micelle, qui s'enrichit de plus en plus en hydroxyde de fer au fur et à mesure que la quantité de base augmente. Le processus se termine enfin par élimination de l'hydroxyde sous forme de précipité.

Nous avions déjà formulé au début de notre article quelques notions caractéristiques pour la formation du sol. A présent, que le caractère du complexe initial est connu, nous allons procéder à notre analyse.

Nous avions d'abord utilisé la méthode de conductivité électrique. On ajoutait à la solution initiale des quantités définies de la base (NaOH) et chaque fois on déterminait la conductivité électrique χ.

Dans la solution initiale la quantité de citrate de sodium dépassait quelque peu la quantité nécessaire, d'après les calculs, pour la formation du complexe.

En même temps que la conductivité, on déterminait la viscosité à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald.

Les concentrations des solutions étaient les suivantes :

$FeCl^3$ — 0gr,0347, citrate de Na — 0gr,1319, NaOH — 0,5 norm.

Les résultats sont donnés dans le Tableau X et les fig. 8 et 9.

(La courbe I représente les valeurs de χ, la courbe II les valeurs de χ_1).

TABLEAU X.

N°	$FeCl^3$ cc.	Citr. de Na cc.	NaOH cc.	H^2O cc.	χ immédiato	χ après 24 h.	Coefficient de viscosité	Etat de la solutio :
1	10	10	»	15	0,01319	0,0334	1,1324	solution verte.
2	»	»	2	13	0,03316		1,147	jaune-orange.
3	»	»	4	11			1,1596	orange foncé.
4	»	»	6	9	0,03432	0,0345	1,171	solution rouge.
5	»	»	8	7	0,03507	0,0353	1,1971	solution rouge.
6	»	»	10	5	0,03582	0,0366	1,2191	sol. rouge foncé.
7	»	»	12	3	0,3739	0,0380	1,2528	sol. rouge foncé.
8	»	»	15	»	0,04471	0,0451		précipité.

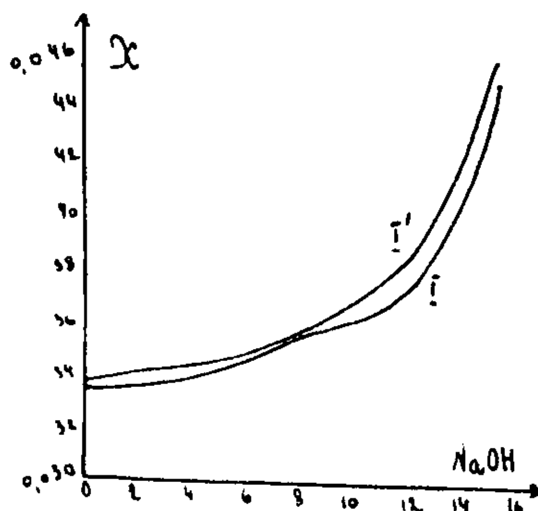


Fig. 8.

Il s'ensuit, qu'avec addition de base à la solution initiale, c.-à-d. au cours de la formation du sol, la conductivité augmente très lentement, malgré l'introduction dans le système d'un électrolyte fort. Cette hausse lente caractérise le processus de la formation du sol, d'une solution colloïdale d'hydroxyde de fer à faible conductivité.

L'ascension rapide de la courbe correspond à la précipitation, c.-à-d. à un excès de base libre dans la solution. La courbe de conductivité électrique montre donc la marche du phénomène.

La courbe de viscosité est moins prononcée. Elle montre une augmentation régulière, mais peu considérable de la viscosité au cours de la formation du sol. (v. fig. 9).

Il faut remarquer, que nous avons maintenu la concentration invariable, en ajoutant à la solution les quantités nécessaires d'eau (indiquées dans le Tableau), afin d'éviter l'effet de la concentration sur la conductivité.

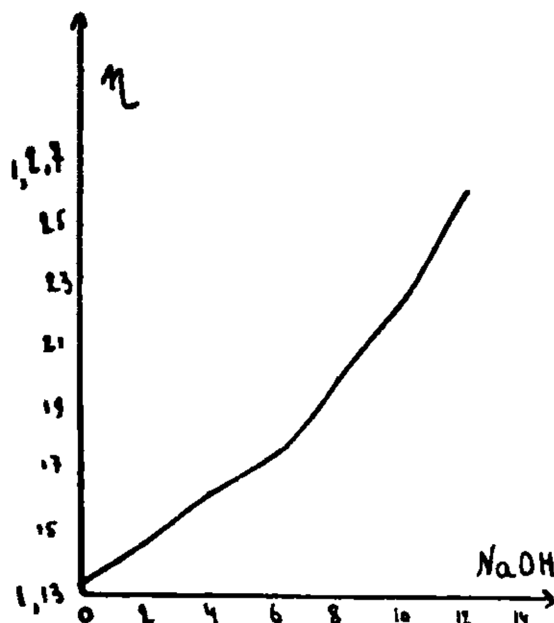


Fig. 9.

Absorption de lumière.

8. Les observations ont été faites sur les phases intermédiaires de la formation du soi, correspondantes aux quantités ajoutées de la base.

L'appareil employé était un spectrophotomètre du système Kœnig-Martens. Le pourcentage d'absorption était calculé d'après la formule :

$$A = 100\left(1 - 10^{-\varepsilon cd}\right)$$

où *c*, la concentration, et *d*, la couche liquide, restaient invariables.

Pour chaque solution nous avons obtenu ainsi la valeur de l'absorption de lumière en pour cents pour les différentes longueurs d'onde du spectre visible. Les longueurs d'oude sont marquées en divisions de la vis-micrométrique du spectromètre et portées en abscisses.

Les longueurs d'onde correspondantes aux divisions du micromètre sont les suivantes :

Divisions du micromètre	Longueurs d'onde $m\mu$	Divisions du micromètre	Longueurs d'onde $m\mu$
23	450	29	517
24	451	30	535
25	469	31	551
26	479	32	543,5
27	491	32	596,5
28	503		

Le pourcentage d'absorption de la lumière était déterminé pour les phases de la formation du sol à partir de la solution initiale du

complexe. ensuite pour les solutions à quantités définies de base ajoutée jusqu'à l'apparition de turbidité.

Les résultats de ces observations donnent deux courbes pour chaque système, dont une représente le changement de l'absorption de lumière dans un système défini au moment de la formation du sol, et la seconde — au bout de deux jours. La dilution était partout la même, or elle n'a pas d'influence sur l'absorption observée. La première observation a été faite sur le complexe initial vert, formé par le mélange de 10 cc. de $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de Na et 15 cc. d'eau (fig. 10).

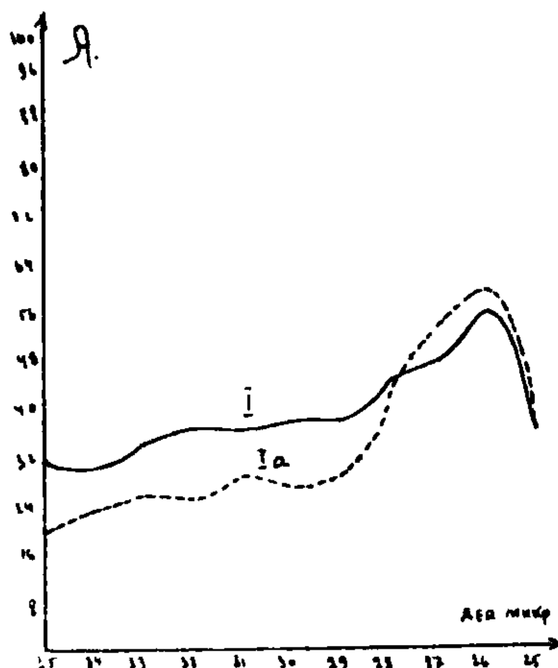


Fig. 10.

Les abscisses sont les longueurs d'onde, les ordonnées le pourcentage d'absorption. Pour la solution initiale verte nous avons obtenu la courbe caractéristique I, brisée au début et avec un maximum prononcé dans la partie violette du spectre. Au cours de nos observations postérieures nous avons obtenu des courbes analogues pour les solutions vertes du complexe. Cette courbe I *a*, caractéristique pour le système, se trouve au bout de deux jours, un peu décalée relativement à la première mais elle ne change pas d'aspect. Ceci indique que le système initial n'a pas subi de variation importante.

Les systèmes suivants ont été obtenus par addition de base à la solution initiale. Ces systèmes représentent les phases intermédiaires de la formation du sol d'hydroxyde de fer. Sur la fig. 11 sont représentées les courbes d'absorption de lumière du système : 10 cc. $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de Na + 13 cc. H^2O + 2 cc. NaOH, c'est-à-dire de la solution initiale + 2 cc^3 de la base.

Quand on ajoute la base, le système devient orange à la suite de la formation de l'hydroxyde de fer et la courbe d'absorption II diffère de la courbe de la solution initiale verte. Au début elle

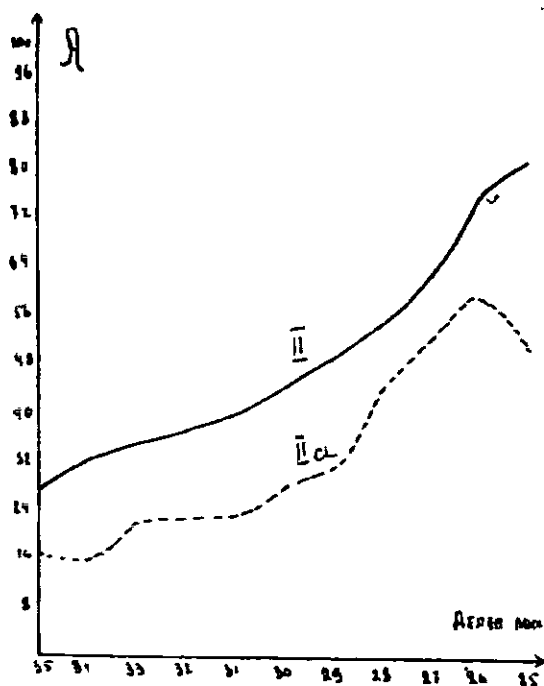


Fig. 11.

monte d'une manière uniforme, son ascension dans la partie violette devient plus rapide. mais n'atteint pas de maximum pour les longueurs d'onde que nous avons employées. Au bout d'un certain temps la solution, toujours exposée à la lumière, prend une coloration verte. La courbe II *a* a été obtenue au bout de deux jours. Elle est abaissée relativement à la première, mais elle a le même caractère, avec un maximum dans la partie violette et brisée au commencement, comme c'est le cas pour la courbe du système initial.

Nous avions mentionné au début de notre mémoire, que les systèmes à quantité insuffisante de base et à excès de citrate sont instables et changent de couleur après quelque temps. Nous avions également exprimé la supposition, que ce changement de couleur et surtout la coloration verte sont dus à une réaction inverse de l'hydroxyde formé en complexe initial en présence d'un excès de citrate par rapport à l'hydroxyde colloïdal. Les courbes de l'absorption de lumière font très bien ressortir l'instabilité du système en pareilles conditions.

La fig. 12 représente les résultats d'observation de la phase suivante de la formation du colloïde : la solution initiale est mélangée avec 4 cc. de la base, c'est-à-dire que le système est le suivant : 10 cc. de $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de sodium + 11 cc. d'eau + 4 cc. de NaOH.

Avec la quantité indiquée de base dans le système nous avons encore un cas d'équilibre instable. Au moment de sa formation le système prend une coloration orange intense, qui est due à la quantité élevée de l'hydroxyde du système. La courbe III est analogue à la précédente, elle monte doucement, mais elle est disposée plus haut, ce qui correspond à la plus grande intensité de coloration. Au bout d'un certain temps le système devient vert et

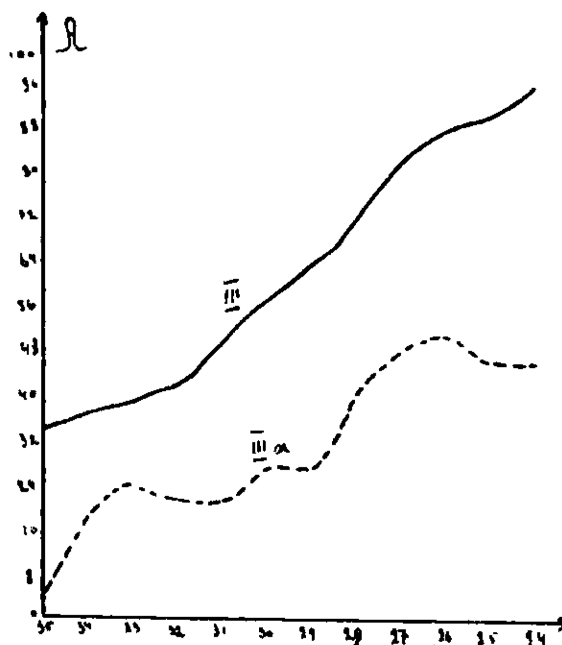


Fig. 12.

la courbe obtenue pour ce cas est III *a*, qui est caractéristique pour notre solution verte initiale et qui est déplacée en bas relativement à la première courbe.

La phase suivante consiste en la solution initiale avec 6 cc. de base, c'est-à-dire qu'elle représente le mélange suivant :

10 cc de $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de Na + 9 cc. H^2O + 6 cc. de NaOH.

Avec cette quantité de base nous obtenons d'abord un sol d'un rouge-orange assez intense. La courbe pour ce système. IV, fig. 13, monte de nouveau doucement de la partie rouge à la partie violette

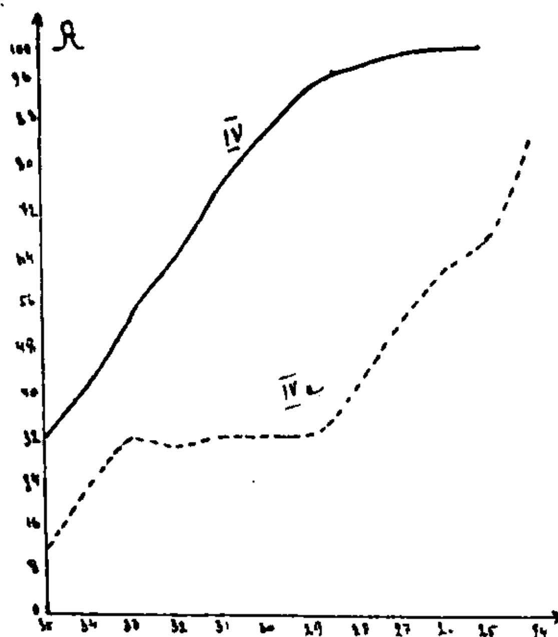


Fig. 13.

du spectre, mais elle est disposée encore plus haut, ce qui correspond à une plus forte intensité de coloration. Avec le temps, le système devient vert. Mais dans le cas présent la courbe IV*a* n'est pas tout à fait caractéristique pour la solution initiale verte; dans la partie rouge elle est brisée comme la courbe de la solution initiale verte, mais dans la partie violette on observe, au lieu du maximum caractéristique, une ascension uniforme, correspondant à l'hydroxyde formé. Il s'en suit que ce système contient une telle quantité d'hydroxyde, que pendant la réaction inverse de formation du complexe initial, une partie seulement de l'hydroxyde formé entre en réaction. La courbe est de beaucoup décalée vers le bas, parce que la coloration est peu intense.

Nous avons continué nos observations sur l'absorption de la lumière avec la phase suivante de la formation du sol, obtenue par le mélange de la solution initiale avec 8 cc³ de la base, c'est-à-dire dans le système : 10 cc. de $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de Na + 7 cc. d'eau + 8 cc. de NaOH (voir fig. 14).

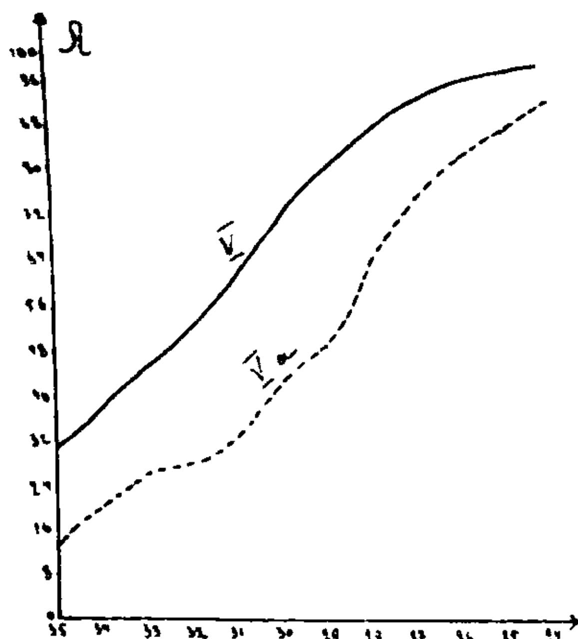


Fig. 14.

Avec cette quantité de base nous arrivons à la phase de la formation du sol rouge. La courbe V monte régulièrement vers la partie violette du spectre et diffère peu de la courbe précédente, mais avec le temps une réaction inverse se produit partiellement et la solution change de couleur, et devient orange. La courbe V*a* est en ce cas un peu déplacée en bas, ce qui correspond à l'affaiblissement de l'intensité de la coloration. Son caractère régulier ne varie pas cependant, ce qui indique la présence de l'hydroxyde. Il s'ensuit, que nous nous sommes approchés des phases plus stables de la formation du sol de l'hydroxyde de fer.

Dans le tableau suivant se trouvent les données de l'absorption de lumière dans le système : solution initiale avec 10 cc. de la

base, c'est-à-dire dans le mélange : 10 cc. de $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de Na + 5 cc. de H^2O + 10 cc. de NaOH (v. fig. 15).

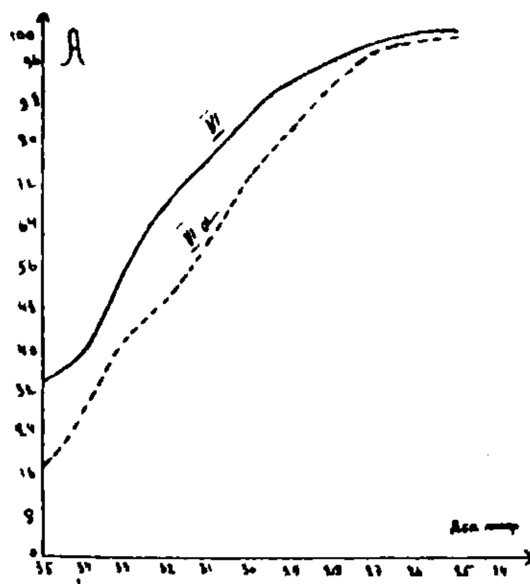


Fig. 15.

Ce cas correspond à la phase du sol tout à fait stable qui a au début une coloration intense rouge-cerise, et ne varie presque pas avec le temps.

Les deux courbes, VI et VI *a* ont le même caractère et sont an peu décalées l'une par rapport à l'autre.

La fig. 16 reproduit les données pour la dernière phase de formation du colloïde, qui correspond au système de composition suivante : 10 cc. $FeCl^3$ + 15 cc. de citrate de sodium + 3 cc. de H^2O + 12 cc. de NaOH.

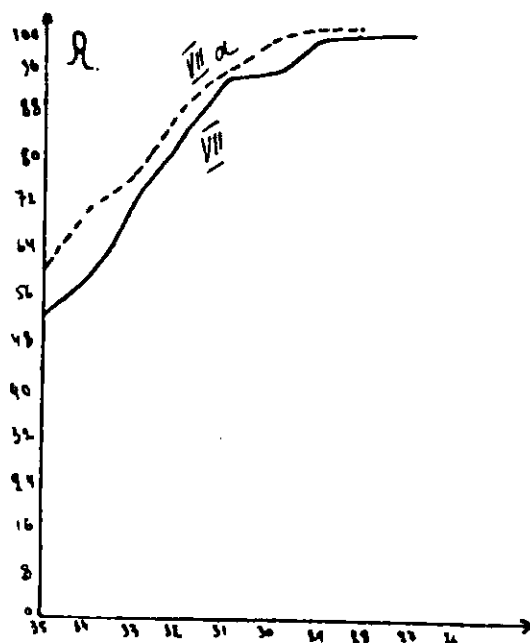


Fig. 16.

Cette dernière phase est un sol rouge-foncé et la courbe VII correspondante est assez élevée. Avec le temps le sol commence à coaguler et devient turbide. La courbe VII *a*, correspondant au même système au bout d'un certain temps, est disposée plus haut que la première courbe, parce que l'absorption de lumière augmente avec la diminution de la dispersion du système. L'instabilité du sol se manifeste donc en présence d'une quantité suffisante de base non par la réaction inverse et formation du complexe initial, mais par une diminution de la dispersion et par un commencement de coagulation. Si nous ajoutons encore de la base, l'hydroxyde se précipite en résidu.

Pour comparer les courbes par rapport à la quantité de base dans le système, nous les portons toutes sur le même diagramme. Nous choisissons pour cette comparaison les courbes primaires des phases, et ne discuterons plus leur variation avec le temps.

Ces courbes sont portées sur la fig. 17.

Courbe I :	10^{cc} $FeCl^3$	+ 15^{cc} de citrate de Na	+ 15^{cc} H^2O		
— II :	—	— — —	13 —	+ 2^{cc}	NaOH
— III :	—	— — —	11 —	+ 4	—
— IV :	—	— — —	9 —	+ 6	—
— V :	—	— — —	7 —	+ 8	—
— VI :	—	— — —	5 —	+ 10	—
— VII :	—	— — —	3 —	+ 12	—

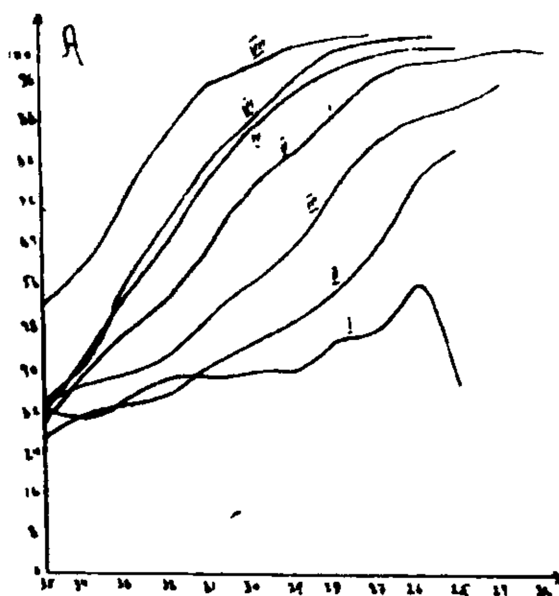


Fig. 17.

La première courbe seulement, celle du système initial de la solution du complexe vert, a un caractère particulier, que nous avons déjà suffisamment discuté. Les autres courbes changent leur aspect avec la première quantité de base ajoutée, ce qui correspond à la formation de l'hydroxyde de fer dans le système. Quand la quantité d'hydroxyde augmente dans le système avec addition de

la base et quand la coloration devient plus intense, les courbes se déplacent doucement vers le haut et ne changent pas de caractère.

La méthode des mesures de l'absorption de lumière par les différentes phases de la formation du sol offre la possibilité de représenter la marche de la formation en fonction de temps et aussi en fonction de la concentration de la base. Les courbes montrent très bien les deux états nettement distincts du système : la solution initiale du complexe et les systèmes contenant de l'hydroxyde. Il faut noter encore une fois que les systèmes restaient exposés à la lumière et, en prenant en considération la sensibilité des acétates de fer à la lumière, on peut admettre que l'instabilité de ces systèmes avec le temps est due à l'effet de la lumière.

Conclusions.

Le but de notre travail était d'analyser la formation dn sol d'hydroxyde de fer en présence d'acide citrique, comme oxy-combinaison organique, et de base.

Les résultats de nos expériences, que nous venons d'exposer, nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

I. — L'hydrate de fer forme, en présence d'acide citrique, une solution colloïdale d'hydroxyde.

II. — 1. Le sol de fer, obtenu par la méthode à l'acide citrique, a une charge négative, comme le sol obtenu avec l'acide tartrique.

2. Le sol d'hydroxyde de fer se formant en présence d'acide citrique et de base, est le résultat d'une réaction chimique, comme dans le cas de l'acide tartrique. Un complexe de fer se forme d'abord avec le citrate de sodium et ensuite le sol se forme par la réaction de ce complexe avec la base.

Au cours de la formation du sol trois phases fondamentales sont à distinguer :

a) La solution initiale des complexes.

b) La formation de l'hydroxyde colloïdal par addition de la base et augmentation de la concentration en hydroxyde.

c) Sédimentation totale du sol.

La solution initiale du complexe a été étudiée par la méthode des électrodes inégales, par la méthode de conductivité électrique et par la cryoscopie.

Notre analyse et nos calculs nous permettent de considérer cette solution comme analogue au citrate ferrisodique de Belloni.

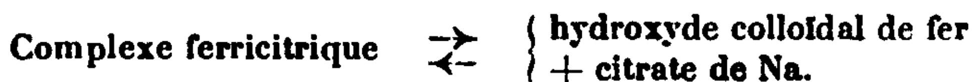
Le métal lourd se trouve dans la partie négative de la molécule, comme dans le cas des complexes des acides tartriques.

Les courbes d'absorption de la lumière permettent de déterminer la limite entre la solution du complexe initial et le système de l'hydroxyde colloïdal formé.

3. La sédimentation du sol se produit dans la cas où la quantité de base excède la quantité équivalente au sel de fer (chlorure de fer).

III. — Le sol d'hydroxyde de fer, produit par la méthode à l'acide citrique, n'est pas stable.

Nous avons dans ce cas une réaction réversible :



La vitesse de la réaction directe est plus grande que celle de la réaction inverse, c'est pourquoi, quand on ajoute la base au complexe, il se forme en premier lieu l'hydroxyde colloïdal de fer. Mais avec le temps, à la lumière et avec un excès de base par rapport à l'hydroxyde, la réaction inverse se produit avec formation du complexe initial.

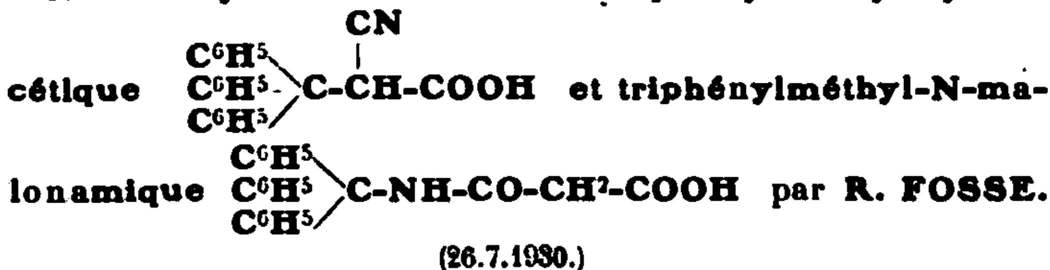
Cet équilibre dynamique est bien représenté par les courbes d'absorption de la lumière. Ce n'est qu'avec une concentration définie en hydroxyde, que le sol se trouve être stable.

Le second facteur de l'instabilité du sol est l'excès de base, qui provoque sa sédimentation totale.

IV. — En considérant l'acide citrique comme facteur de la formation du sol et en le comparant avec l'acide tartrique, que nous avions déjà étudié à ce point de vue, nous pouvons conclure, que l'acide citrique est un facteur plus faible et produit des sols plus instables.

(Laboratoire de Chimie colloïdale de l'Institut Agricole de Voronèje.)

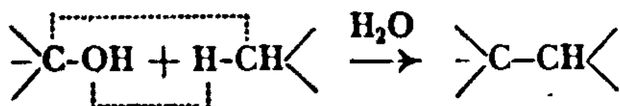
N° 18. — Action de l'acide cyanacétique sur le triphényl-carbinol. Synthèses des acides triphénylméthyl-cyanacétique $(C^6H^5)_3C\text{-}CH(CN)\text{-}COOH$ et triphénylméthyl-N-malonamique $(C^6H^5)_3C\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOH$ par R. FOSSE.



(26.7.1930.)

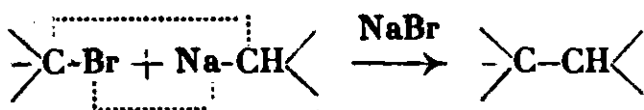
PARTIE THÉORIQUE.

J'ai, depuis longtemps, découvert et démontré que l'oxhydryle de divers alcools aromatiques, secondaires et tertiaires, s'unit à un atome d'hydrogène appartenant soit, dans un petit nombre de cas, à des anhydrides d'acides, soit, plus fréquemment, à des molécules méthyléniques (acides et éthers maloniques ou cyanacétiques, éthers β-cétoniques, β-dicétones), tandis que les deux radicaux, résultant de l'élimination de la molécule d'eau, se soudent carbone à carbone :



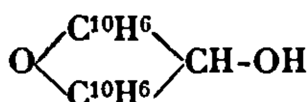
La soudure carbone à carbone de 2 radicaux monovalents d'alcool et d'éther méthylénique, n'avait pu être réalisée, avant nos

recherches, qu'en provoquant une double décomposition entre dérivés monohalogéné et sodé :

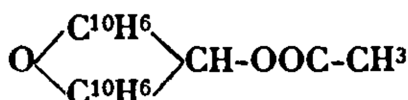


. Ces curieuses réactions de quelques groupes d'alcools, absolument nouvelles à l'époque où je les ai fait connaître, doivent être comparées, jusqu'à un certain point, aux réactions classiques des aldéhydes de Claisen et de Perkin.

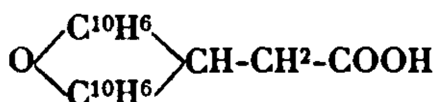
i. — *Synthèses d'acides par l'action des anhydrides d'acides sur le dinaphtopyranol et le xanthydrol* (1). I. L'anhydride acétique donne avec le dinaphtopyranoi :



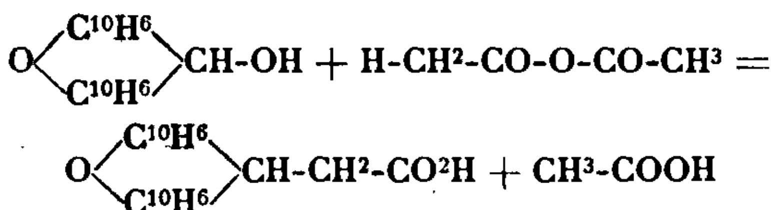
une curieuse réaction anormale. Au lieu de l'éther acétique attendu :



on obtient un acide, l'acide dinaphtopyrylacétique :

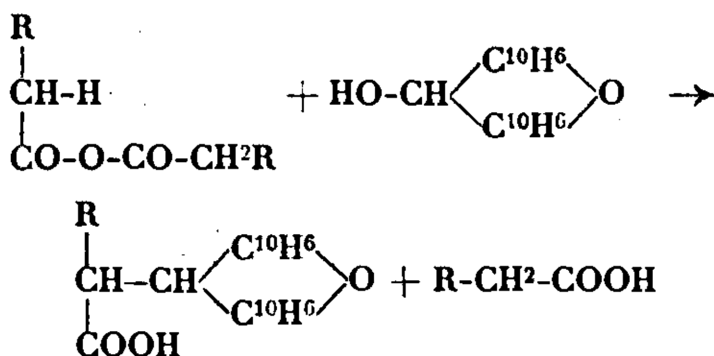


formé par un processus, demeuré sans exemple pour les alcools :



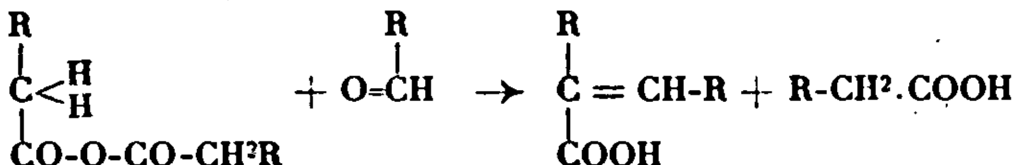
Les anhydrides propionique, isobutyrique, et isovalérique conduisent aux acides dinaphtopyrylés correspondants. Le xanthydrol produit aussi cette réaction mais beaucoup plus difficilement.

Cette synthèse d'acides par l'action d anhydrides d'acides sur deux alcools ;

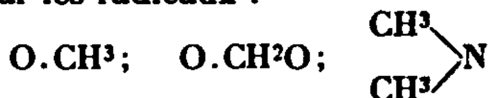


(1) R. Fosse, *C. R.*, 1906, t. 143, p 59-61 ; *Ann. Chim.*, 1920, t. 13, p. 87-105.

est comparable, abstraction faite de la donble liaison, à celle des acides éthyléniques de Perkin à partir des aldéhydes :

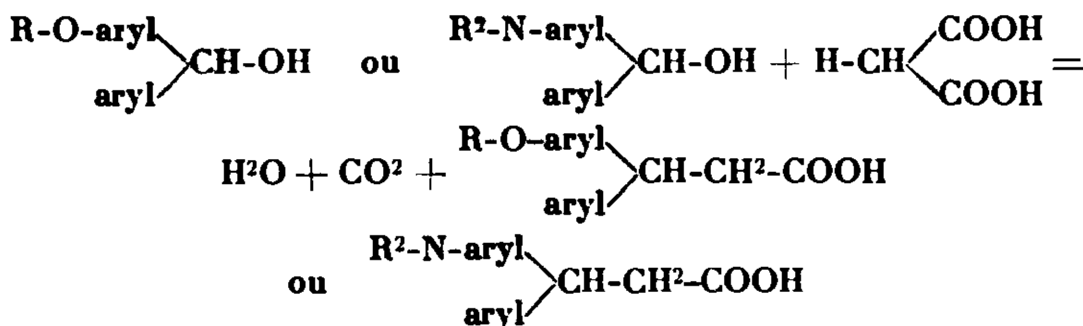


2. — *Synthèses d'acides monobasiques par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués* (2). L'oxydryle des benzhydrols substitués par les radicaux :



peut être aisément remplacé par le radical éthylolque CH^2COOH.

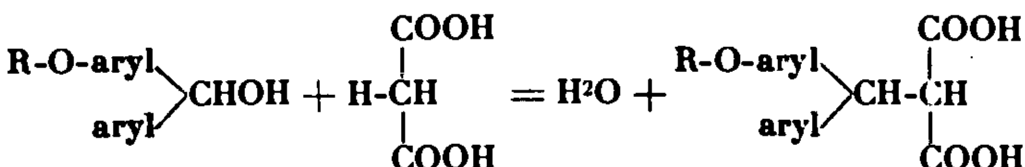
Ces dérivés hydroxyiés, obtenus sans peine par les belles méthodes de synthèses classiques de Grignard, chauffés à sec avec l'acide malonique, produisent de l'eau, du gaz carbonique et une série d'acides propioniques, bisubstitués en β par deux radicaux aromatiques :



Le tétraméthyl-paradiaminobenzhydrol (hydrol de Michler) subit la même transformation par chauffage avec l'acide malonique et le malonate de K en milieu acétique.

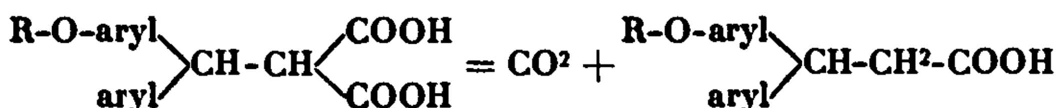
3. — *Synthèses d'acides bibasiques par l'action de l'acide malonique sur les hydrols. Remplacement de l'oxhydryle par le radical propyldioïque* $CH<^{COOH}_{COOH}$ (3).

Pour expliquer le mécanisme de la synthèse précédente d'acides monobasiqnes par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués, nous avons admis la formation d'un terme transitoire, un acide isosuccinique substitué, résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre le OH alcoolique et un atome d'hydrogène méthylénique de l'acide malonique :



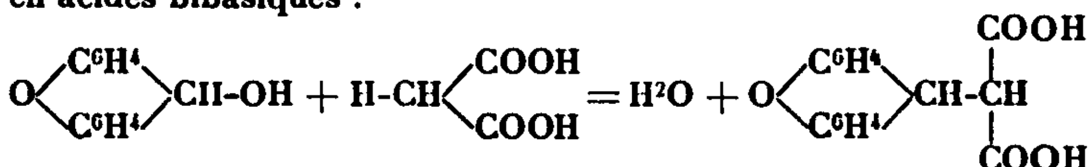
(2) R. Fosse, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 914-916; *Ann. Chim*, 1920, t. 13, p. 105-120.
(3) R. Fosse, *Ann. Chim.*, 1920, t. 13, p. 152-183.

Cet acide β.β-diarylisosuccinique instable, qui se décarboxyle en produisant l'acide β.β-diarylpropionique très stable :



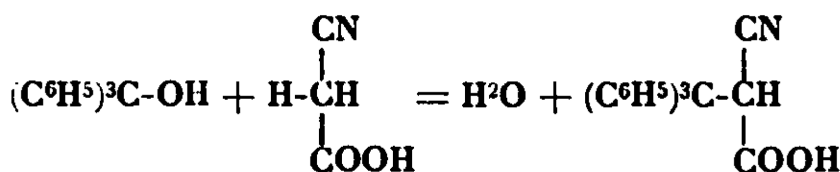
a pu être isolé avec L. Baillon (4).

Les hydrols : dinaphtopyranol, xanthydrol et tétraméthyl-para-diamiuobenzhydrol, traités par l'acide malonique se transforment en acides bibasiques :

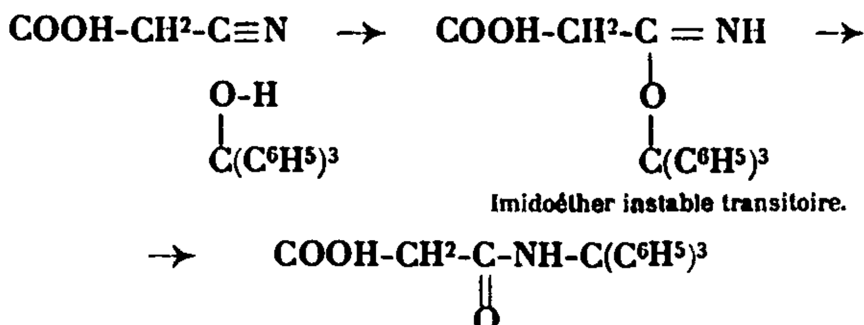


4. — Nous démontrerons dans ce mémoire, en complétant et rectifiant une note à l'Académie (5), que le triphénylcarbinol et l'acide cyanacétique subissent simultanément deux réactions très différentes : l'une de *déshydratation* ou de *substitution*, l'autre d'*addition*.

La première, semblable à celles que nous avons fait connaître, réalise la soudure carbonée de deux radicaux, résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre l'oxhydryle d'un alcool et un at. d'hydrogène méthylénique pour donner naissance à l'acide triphénylméthylcyanacétique :



La seconde, nouvelle, fixe une molécule de triphénylcarbinol sur le groupe C≡N de l'acide cyanacétique, sans élimination d'eau, en créant un nouveau type d'acide, le dérivé N-triphénylméthylé à l'azote de *l'acide malonamique*, encore inconnu :



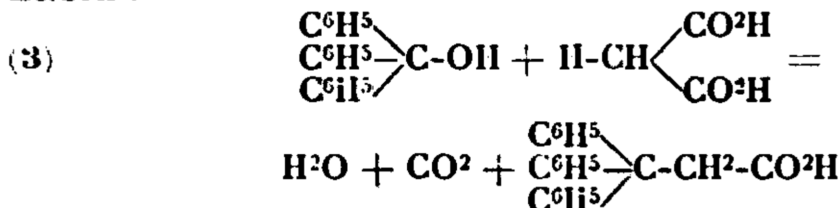
5. — Avant d'exposer ces nouvelles recherches, nous reproduirons

(4) R. Fosse et L. Baillon, *Bull. Soc. Chim.*, 4e s., t. 1, p 865. L. Baillon. Synthèses d'acides monobasiques ou bibasiques par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués. *Ann. Chim.*, 1920, t. 13, p. 61-108 Thèse Doctorat. Lille 1909.

(5) R. Fosse, *C. R.*, 1907, t. 145, p. 196.

textuellement la partie expérimentale de notre note préliminaire aux comptes rendus, ayant pour titre : « *Sur le triphénylcarbinol. Action des acides malonique et cyanacétique* » (5).

« *Action de l'acide malonique.* — Cet acide transforme intégralement le triphénylcarbinol en acide triphénylpropionique de Henderson :

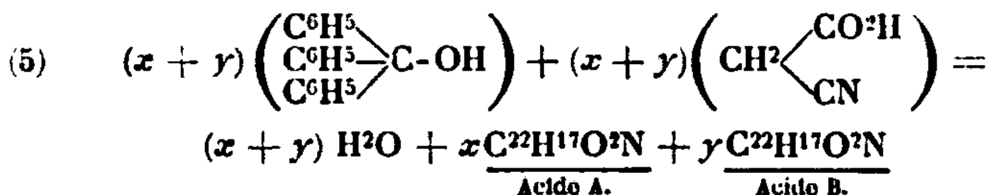


« Une coloration rouge orangé intense se déclare dès qu'on chauffe le mélange des composants : elle s'affaiblit progressivement avec la durée de la réaction. Finalement on obtient un produit peu coloré, entièrement soluble dans les alcalis. La cause de cette coloration est, sans doute, due à l'existence d'un composé intermédiaire instable.

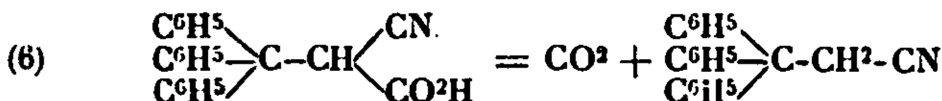
« *Action de l'acide cyanacétique.* — Par analogie avec la réaction précédente, on pouvait espérer que l'acide cyanacétique se conduirait vis-à-vis du triphénylcarbinol d'après (4) :



« Au lieu d'un seul acide nous en avons isolé deux, isomériques, possédant tous les deux la formule brute $C^{22}H^{17}O^{2}N$ de l'acide triphénylméthylcyanacétique attendu, engendré d'après (4). Nous les nommons : *Acides triphénylméthylcyanacétiques A et B* et représentons par (5) leur formation :



« A ces deux acides isomériques correspondent deux produits de décarboxylation isomériques, ayant la même formule brute $C^{21}H^{17}N$ que le triphénylpropane-nitrile-1.1.1.3 provenant de la décarboxylation de l'acide triphénylméthylcyanacétique normal d'après (6) :



« Nous les désignons par les noms de *corps azotés A et B* et représentons par (7) la réaction qui leur donne naissance :



« Un mélange de triphénylcarbinol et d'acide cyanacétique, légèrement chauffé, prend une coloration rouge orangé intense. La nature des corps formés varie avec la température, la durée de la réaction, la proportion des composants. Dans des conditions déterminées nous avons obtenu : 1° un acide azoté $C^{22}H^{17}O^{2}N$ (F. av. déc. Hg. vers 175°); 2° Un corps azoté $C^{21}H^{17}N$ (F. Hg. vers 140°). Ce dernier, ne différant de l'acide que par CO^{2}, semble être *à priori* son produit de décarboxylation Il n'en est rien. En effet, l'acide produit par décarboxylation un corps de formule $C^{21}H^{17}N$ (F. Hg. vers 211°), isomérique mais non identique au corps $C^{21}H^{17}N$ (F. Hg. vers 140°). A la suite de cette constatation nous avons pensé, et l'expérience l'a démontré, que le corps (F. 140°) provenait d'un acide instable. Nous avons réussi à l'isoler. Après quelques essais nous avons pu transformer intégralement le triphénylcarbinol en un mélange des deux acides A et B.

« L'*acide triphénylméthylcyanacétique A*, $C^{22}H^{17}O^{2}N$, a été analysé, titré, cryoscopé. Il cristallise avec une molécule d'éther qu'il perd par long séjour dans le vide vers 60-70°. Sec, il fond en se décomposant sur le Hg vers 155° en produisant *le corps A*, $C^{21}H^{17}N$ (F. Hg vers 140°). Il est plus soluble dans les dissolvants usuels et moins stable que l'*acide B*. Son sel de sodium, en solution alcoolique, chauffé au bain-marie, subit une curieuse décomposition en carbonate alcalin et *corps azoté A*.

« L'*acide triphénylméthylcyanacétique B*, $C^{22}H^{17}O^{2}N$, a été analysé, titré, cryoscopé. Il fond sur Hg vers 175° en se décomposant. Le liquide provenant de la fusion se solidifie en une substance fondant avec sublimation sur Hg vers 211°. C'est le *corps B*.

« Le *corps B*, $C^{21}H^{17}N$, traité par la méthode d'hydrolyse des nitriles de Bouveault, a rompu sa molécule en donnant naissance au triphénylcarbinol.

« Le *corps A*, $C^{21}H^{17}N$, s'est lentement dissous dans $SO^{4}H^{2}$ à 90 0/0 au bain-marie. La solution, additionnée d'eau et de soude, n'a abandonné aucun précipité ».

6. — Les deux produits de décarboxylation des « *acides triphénylméthylcyanacétiques* A et B », formés d'après (7), seraient aussi, d'après E. Bergmann et A. Wollf (6), comme dans notre note, deux isomères possédant la formule $C^{21}H^{17}N$.

Au « *corps A* » (F. 140°), E. Bergmann et A. Wollf attribuent la constitution du β.β.β-triphénylpropanenitrile et au « *corps B* » celle de la cétènetriphénylméthylimide $CH^{2}=C=N-C(C^{6}H^{5})^{3}$.

7. — De nouvelles expériences nous ont conduit aux conclusions qui suivent :

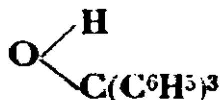
1°. Aucune relation d'isomérie n'existe, soit entre les acides A et B, soit entre leurs produits de décarboxylation les « corps A et B ».

2°. « *L'acide triphénylméthylcyanacétique A* », formé d'après (4), possède la constitution : $(C^{6}H^{5})^{3}C\text{-}CH{<}^{CN}_{COOH}$.

3°. Son produit de décarboxylation, « *le corps A* » (F. 140°) est bien le β.β.β-triphénylpropanenitrile $(C^{6}H^{5})$ C-CH^{2}-COOH, formé d'après (6). Ce qui confirme les recherches de E. Bergmann et A. Wollf sur ce point.

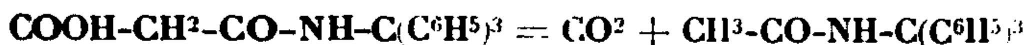
4°. L'acide qualifié par nous de « *triphénylméthylcyanacétique B* », n'est pas l'isomère de l'acide A, dont il diffère par une molécule d'eau en plus. C'est un acide *triphénylcarbinolcyanacétique*, résultant de la fixation, sans élimination d'eau, d'une molécule de triphénylcarbinol sur le groupe C≡N de l'ac. cyanacétique.





Il représente un dérivé triphénylméthylé à l'azote de l'acide malonamique inconnu $COOH-CH^2-CO-NH^2$.

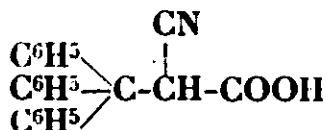
5°, Son produit de décarboxylation, « *corps B* » (F. 211°) formé d'après :



est identique à l'amide acétique de la triphénylméthylamine et au produit de condensation de l'acétamide et du triphénylcarbinol. « *Le corps B* » possède donc la formule de la triphénylméthyl-N-acétamide $(C^6H^5)^3C-NH-CO-CH^3$ et non celle de la cétènetriphénylméthylimide $(C^6H^5)^3C-N{=}C{=}CH^2$ qui lui a été attribuée par E. Bergmann et A. Wolff (6).

Partie expérimentale.

1. — ACIDE TRIPHENYLMETHYLCYANACETIQUE



Acide β.β.β-triphényl-α-cyanopropionique. (*Acide triphénylméthyl-cyanacétique A*).

Transformation du triphénylcarbinol en acides par l'action de l'acide cyanacétique. — Dissoudre, le plus rapidement possible, le triphénylcarbinol (10 gr.), très finement pulvérisé, sortant de l'étuve à 100°, dans l'acide cyanacétique (25 gr.) fondu, contenu dans un large tube, fermé à l'une des extrémités, placé au bain-marie bouillant. Triturer à l'aide d'un tube à essais. Après 4 minutes de chauffage et d'agitation, la réaction est terminée. Le produit liquide sirupeux, rouge orangé, surmonté d'écume, retiré du bain, malaxé avec de l'eau, se décolore et se transforme en matière pâteuse blanche, presque entièrement soluble dans les alcalis très dilués, *à froid*.

Séparation des deux acides. — Dans un flacon à large ouverture, à bouchon de verre, agiter avec de l'éther anhydre (100 cc.), le produit de la réaction, préalablement débarrassé de l'acide cyanacétique par l'eau, épongé sur papier filtre, puis étiré en minces feuilles, afin d'offrir la plus grande surface possible au dissolvant. Une partie de la matière (acide A) entre en solution, l'autre (acide B) se désagrège en flocons blancs volumineux.

Préparation de l'acide triphénylméthylcyanacétique pur. (*Acide A*).

Sécher la solution éthérée sur SO^4Na^2, ajouter de la ligroïne jusqu'à trouble persistant et abandonner à l'abri de l'humidité. Les beaux cristaux incolores recueillis après 24 h., pulvérisés, sont épuisés par un mélange d'éther et de ligroïne, à l'ébullition et au réfrigérant ascendant. La filtration sépare un résidu d'acide B. Le filtrat, placé sous cloche, dépose des cristaux incolores, qu'on soumet à de nouvelles recristallisations dans les mêmes conditions. Séché, à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique, le corps retient une molécule d'éther, qui disparaît dans le vide à 60°. Il fond sur le mercure vers 155°, en donnant du gaz carbonique et le corps azoté A fusible à 140°.

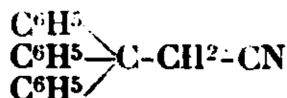
Analyses de l'acide, retenant une molécule d'éther de cristallisation. — 1° Subst., 0gr,1797, CO^2, 0gr,511; H^2O, 0gr,108. — 2° Subst., 0gr,167; CO^2, 0gr,475; H^2O, 0gr,101. — 3° Subst., 0gr,331; N 10 cc., 752mm, 17°. — 4° Subst., 0gr,343; N 10cc,6, 750mm, 12°. — Trouvé : 1° C 0/0, 77,55; H 0/0, 6,80. 2° C 0/0, 77,57; H 0/0, 6,72. 3° N 0/0, 3,58. 4° N 0/0, 3,61. Calculé pour $C^{22}H^{17}O^2N + (C^2H^5)^2O$: C 0/0, 77,80; H 0/0, 6,73; N 0/0, 3,48.

Titrage. 1° Subst., 0gr,3529 équivalent à 0gr,0431 de SO^4H^2. — 2° Subst., 0gr,2837 équivalent à 0gr,0346 de SO^4H^2. — Trouvé : P. M. = 401,2 et 401,8. — Calculé pour $C^{22}H^{17}O^2N + (C^2H^5)^2O$: P. M. = 401.

Dosage de l'éther par perte de poids dans le vide à 60°. — Subst., 0gr,7093. Perte de poids, 0gr,127. — Trouvé : éther 0/0 17,90. — Calculé : éther 0/0, 18,5.

Titrage de l'acide A, sec, privé de l'éther de cristallisation par dessiccation dans le vide à 60°. Subst., 0gr,2855 équivalent à 0gr,042666 d'acide sulfurique. — Trouvé : P. M. = 327,8. — Calculé pour $C^{22}H^{17}O^2N$: P. M. = 327.

β.β.β-Triphénylpropane-nitrile. (Corps azoté A.)

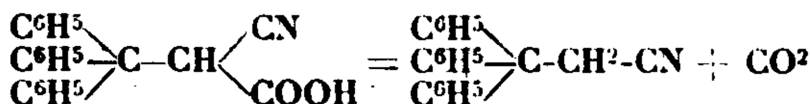


Préparation 1. On a d'abord obtenu ce corps en chauffant 1 h., au bain sulfurique, vers 110-115°, 10 gr. de tryphénylcarbinol et 10 gr. d'acide cyanacétique. Le produit traité par la soude diluée, à chaud, laisse un résidu. Celui-ci, plusieurs fois recristallisé dans l'alcool, fond sur le mercure à 140°.

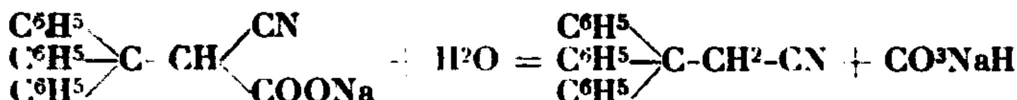
Analyses. — 1° Subst., 0gr,1684; CO^2, 0gr,5495; H^2O, 0gr,091. — 2° Subst., 0gr,3805; N 16cc,4, H 750, t° 15. — 3° Subst., 0gr,3609; N 15cc,6, H 748, t° 17. — Trouvé : 1° C 0/0, 88,99; H 0/0, 6,04. 2° N 0/0, 4,92. 3° N 0/0, 4,71. — Calculé pour $C^{21}H^{17}N$: C 0/0, 89,04; H 0/0, 6,00; N 0/0, 4.92.

Cryoscopie. — Subst., 0gr,6385. Benzène, 20gr,53. Abaissement, 0°,56. — Trouvé : P. M. = 283,2. Calculé pour $C^{21}H^{17}N$: P. M. = 283.

Préparation 2. Fusion de l'acide triphénylméthylcyanacétique dans nn bain à 160-170° et cristallisation du produit dans l'alcool.



Préparation 3. Chauffer au bain-marie le sel de sodium de l'acide triphénylméthylcyanacétique :

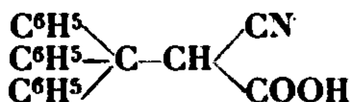


La solution alcoolique de cet acide, exactement neutralisée par une liqueur titrée de soude, évaporée au bain-marie, devient, peu à peu, alcaline et colore la phtaléine en rouge. On évapore à sec, lave à l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool le produit insoluble dans les alcalis. Fusion sur le mercure 140°.

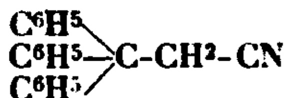
Analyse. — Subst., $0^{gr},197$: CO^2, $0^{gr},644$; H^2O, $0^{gr},1065$. — Trouvé : C 0/0, 89,15 ; H 0/0, 6,00. — Calculé pour $C^{21}H^{17}N$: C 0/0, 89,04 ; H 0/0, 6,00.

Constitution.

Pour établir que les corps découverts et désignés par nous sous les noms d'*acide triphénylméthylcyanacétique A* et de *corps azoté A* possèdent respectivement les formules de l'acide triphénylméthylcyanacétique :



et du nitrile correspondant, le βββ-Triphénylpropane-nitrile :



récemment, obtenu, par E. Bergmann et A. Wollf (6) nous avons effectué les expériences qui suivent :

Transformation du triphénylpropane nitrile A en acide triphénylpropionique :



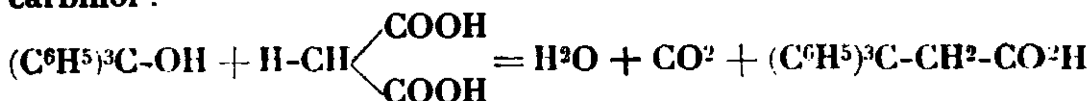
$$(C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}CN + 2H^2O = (C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}COOH + NH^3$$

Dissoudre dans un tube à essai, contenant quelques cc. d'alcool, de la potasse pure (2 gr.), puis le nitrile ($1^{gr},5$). Chasser la majeure partie de l'alcool par chauffage et plonger le tube dans un bain de nitrates porté à 280°, pendant 20 minutes environ. Agiter les deux couches formées. Dissoudre dans l'eau chaude, filtrer et aciduler par HCl. Un dépôt floconneux abondant, mou, se rassemble par agitation. Après deux cristallisations dans l'acide acétique chaud, on obtient l'acide β.β.β-triphényl-propionique fondant à 178-179° sur le mercure.

(6) Bergmann et Wollf, *D. ch. G.*, 1930, n° 5, p. 1178, *Bull. Soc. Chim.* 1930, t. 48, p. 1581.

Transformation inverse de l'acide β.β.β-triphénylpropionique en β.β.β-triphénylpropane nitrile.

Cet acide a été très facilement préparé par notre méthode de synthèse basée sur la fusion de l'acide malonique et du triphénylcarbinol :



$$(C^6H^5)^3C\text{-}OH + H\text{-}CH\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} = H^2O + CO^2 + (C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

Transformation du triphénylcarbinol en acide β.β.β-triphénylpropionique.

Dans un bain sulfurique maintenu vers 165-170°, plonger un large tube, contenant le triphénylcarbinol (2 gr.) et l'acide malonique (8 gr.). Le mélange fond et prend une coloration rouge foncé en dégageant tumultueusement CO^2, $CH^3.COOH$ et H^2O. Puis la réaction se calme et la teinte s'affaiblit. Après 35 minutes, environ, le produit se dissout entièrement dans la soude diluée au bain-marie, puis se trouble un peu par refroidissement.

Le filtrat, légèrement louche, abandonne par acidulation une substance blanche caséeuse très volumineuse, diminuant de volume par agitation. Elle fond à l'état brut, sans avoir été recristallisée, à 176° et pèse, après dessiccation : 2gr,15 dans une expérience, 2gr,12 dans une autre. Théorie 2gr,32. L'acide cristallisé dans l'alcool, fond en tube étroit à 177-178 (n. c). Henderson (7) qui l'a obtenu le premier en traitant le triphénylméthylmalonate d'éthyle par la potasse, indique 177°.

Analyse du sel d'argent, obtenu à l'état cristallin, comme Henderson. — Subst., 0gr,2925 ; argent, 0gr,077. — Trouvé : Ag 0/0, 26,32. — Calculé pour $C^{21}H^{17}O^2Ag$: Ag 0/0, 26,40.

Préparation de la β.β.β-triphénylpropionamide.

Chauffer 20 heures au réfrigérant ascendant :

Acide triphénylpropionique (10 gr.) ; trichlorure de phosphore (3gr,5) ; benzène sec (60 cc.).

Dans la solution benzénique décantée et refroidie, diriger un courant de NH^3 sec. Essorer la mixture bouillante sur entonnoir Buchner chaud et laver le résidu avec le même solvant bouillant. Point de fusion des cristaux blancs, obtenus par évaporation et refroidissement des liqueurs : F. 194° sur le mercure. Même point de fusion après recristallisation dans l'alcool bouillant.

Analyses. — 1° Subst., 0gr,1699 ; CO^2, 0gr,5208 ; H^2O, 0gr,0935, — 2° Subst., 0gr,22715 ; CO^2, 0gr,6965 ; H^2O, 0gr,1295. — 3° Subst., 0gr,4016 ; N 14 cc. à 11° sous 762 mm. — 4° Subst., 0gr,3488 ; N 13cc,2 à 16° sous 763 mm. — Trouvé : 1° C 0/0, 83,60 ; H 0/0, 6,15. 2° C 0/0, 83,62 ; H 0/0, 6,37. 3° N 0/0, 4,37. 4° N 0/0, 4,43. — Calculé pour $C^{21}H^{19}ON$: C 0/0 ; 83,72 ; H 0/0, 6,31 ; N 0/0, 4,65

Ce corps est bien identique à la β.β.β-triphénylpropionamide

(7) Henderson, *Chem. Soc.*, t. 51, p. 227.

(F. 192°) que Leslie Hellermann (8) a préparé, en faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure de l'acide β.β.β-triphénylpropionique :

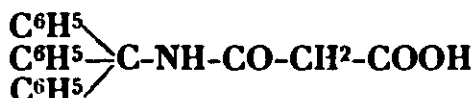

$(C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}COCl$ (F. 132)

obtenu par lui dans l'action du chlorure de thionyle sur l'acide triphénylpropionique, provenant de la fusion, d'après notre méthode, du triphénylcarbinol et de l'acide malonique.

Transformation de la β.β.β-triphénylpropionamide en β.β.β-triphénylpropane-nitrile.

Chauffer, 4 heures à l'ébullition, au reflux, en solution benzénique, la triphénylpropionamide (5 gr.) et du trichlorure de phosphore (2 gr.). Evaporer à sec la solution benzénique filtrée et soumettre le produit à deux cristallisations dans l'alcool. Point de fusion sur bain de mercure du produit seul ou mêlé de triphénylpropane-nitrile, provenant de l'acide β.β.β-triphénylméthylcyanacétique, F. 140°. Ce corps est bien identique au triphénylpropanenitrile que Bergmann et Wollf ont récemment obtenu par l'action de $PCl^5 + POCl^3$ sur la β.β.β-triphénylpropionamide de Hellermann (6) et (8).

II. — ACIDE TRIPHENYLMETHYL-N-MALONIQUE


$(C^6H^5)^3{>}C\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOH$

(*Acide triphénylméthylcyanacétique B.*)

Préparation. Le produit de la fusion du triphénylcarbinol et de l'acide cyanacétique, obtenu en suivant exactement le mode opératoire précédemment indiqué, laisse, ainsi qu'on l'a vu, un résidu insoluble dans l'éther (acide triphénylméthylcyanacétique B). Ce corps essoré, lavé à l'éther est soumis à plusieurs cristallisations par dissolution dans le chloroforme bouillant. Il fond sur le bain de mercure vers 175°, en donnant CO^2 et un liquide, qui se transforme en solide blanc, fondant avec sublimation à 210-211° (n. c.). Il résulte de la fixation d'une molécule de triphénylcarbinol sur une molécule d'acide cyanacétique :


$$C^{19}H^{16}O + C^3H^3O^2N = C^{22}H^{19}O^3N$$

Triphényl-carbinol.	Acide cyanacétique.	Acide triphénylcarbinol cyanacétique.

Analyses. — 1° Subst., $0^{gr},1944$; CO^2, $0^{gr},5439$; H^2O, $0^{gr},0989$. — 2° Subst., $0^{gr},190$; CO^2, $0^{gr},532$; H^2O, $0^{gr},096$. — 3° Subst., $0^{gr},203$; CO^2, $0^{gr},567$; H^2O, $0^{gr},1036$. — 4° Subst., $0^{gr},199$; CO^2, $0^{gr},5569$; H^2O, $0^{gr},098$. — 5° Subst., $12^{mg},968$; N, $0^{cc},500$; 22°, 763^{mm}. — 6° Subst.,

(8) Leslie Hellermann, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 1738; *C.*, 1927, t. 2, p. 1267.

Ecrouissage du nickel. — Nous avons étudié deux sortes de nickel ; ils proviennent de la fusion de billes Mond ou de la fusion de cylindres de la Société « Le Nickel ». La fusion a été faite dans des creusets brasqués en terre, pour éviter le contact du charbon ; on a désulfuré et désoxydé à la coulée par 3/1000 de magnésium. Ces métaux, partiellement écrouis, ont été recuits complètement dans l'acide carbonique jusqu'à 1000, ce qui adoucit un peu plus le nickel Mond que le second, (pl. 2-I ($\Delta = 59$ et 63). Leurs compositions sont un peu différentes :

	Ni	Co	Cu
Nickel « Le Nickel ».........	98,6	0,4	0,3
Niekcl Mond.................	99,4	0,03	0,5

L'écrouissage méthodique au laminoir donne des résultats identiques pour les deux nickels : nous donnons l'un d'eux (Le Nickel), pl. 2-II.

e	D	Δ
mm		
3,74	0	63
3,15	15,8	154
2,5	33,1	181
1,95	47,8	202
1,4	62,5	202

Cette même limite a été obtenue également sur d'autres lames plus épaisses.

Ecrouissage des alliages cuivre-nickel. — Une lame de 3mm,88 (cuivre 75, nickel 25) coulée au laboratoire, puis recuite complètement, arrive à $\Delta = 66$, pl. 2-III. Au laminage, elle donne :

e	D	Δ
mm		
3,88	0	66
3,48	10,3	118
3,20	17,5	125
3	22,6	131

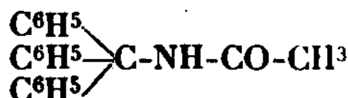
Une autre plus épaisse donne pl. 2-IV.

e	D	Δ
mm		
19,5	0	66
14,1	27,6	131
10,5	46,1	138
7,3	62,5	138
3,45	82,3	145
2,5		145
2	89,7	145

Les deux tableaux se confirment.

Ecrouissage des alliages cuivre-aluminium. — Cet alliage est à 8,8 0/0 d'aluminium ; recuit complètement à 800°, jusqu'à $\Delta = 57,3$, pl. 2-V, a été laminé, pl. 2-VI.

TRIPHÉNYLMÉTHYL-N-ACÉTAMIDE $C^{21}H^{19}ON$.



(« Corps azoté B $C^{21}H^{17}N$ » et « cétènetriphénylméthylimide $C^{21}H^{17}N$ »).

Au « corps azoté B » $C^{21}H^{17}N$ (F. 21 i°), Bergmann et Wollf donnent aussi la même formule brute, sans oxygène, $C^{21}H^{17}N$ et lui attribuent la constitution :



d'un dérivé de la céteneimine, la triphénylméthylcétèneimlne. Bergmann et Wollf appuient cette constitution sur la production de triphénylcarbinol sons l'influence de l'acide sulfurique, signalée par Fosse et sur leurs dosages de triphénylcarbinol, d'ammoniac et d'acide acétique, produits dans cette réaction.

Le *eorps azoté B* contient de l'oxygène et possède non la formule :



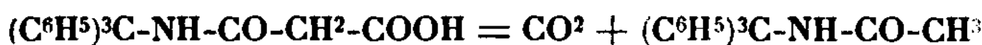
isomérique du β.β.β-triphénylpropane-nitrile mais la suivante :



qui en diffère par une molécule d'eau en plus.

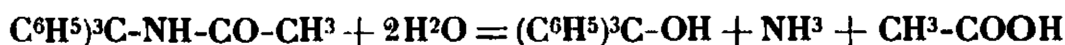
Préparation (I) *de la triphénylméthyl-N-acétamide par fusion de l'acide triphénylméthyl-N-malonamique.*

Dans un bain à 180°, plonger un tube à essais contenant l'acide. Celui-ci fond avec dégagement de CO^2, puis le liquide résultant se solldifie. En élèvant la température du bain jusqu'à 220°, la nouvelle substance donne un liquide légèrement coloré qui laisse échapper quelques fines bulles. Après avoir maintenu la fusion 4 ou 5 min., on pulvérise le produit cristallisé formé par refroidissement et on le dissout dans l'alcool bouillant. Par filtration et refroidissement de belles aiguilles incolores se séparent qu'on soumet à une nouvelle cristallisation. C'est la triphénylméthyl-N-acétamide, fondant avec sublimation à 211° sur le mercure, formée d'après l'égalité :



Analyses. — 1° Subst., 0gr,2473; CO^2, 0gr,761 ; H^2O, 0gr,1455. — 2° Subst., 0gr,1756; CO^2, 0gr,5395; H^2O, 0gr,108. — 3° Subst., 0gr,2086 ; CO^2, 0gr,6421 ; H^2O, 0gr,1209. — 4° Subst., 0gr,3217; N 12cc,8 à 13°, sous 768 mm.—Trouvé : 1° C 0/0, 83,92; H 0/0, 6,53. 2° C 0/0, 83,79; H 0/0, 6,83. 3° C 0/0, 83,95; H 0/0, 6,43. 4° N 0/0, 4.75. — Calculé pour $C^{21}H^{19}ON$: C 0/0, 83,72; H 0/0, 6,31 ; N 0/0, 4,65.

Hydrolyse de la triphénylméthyl-N-acétamide.



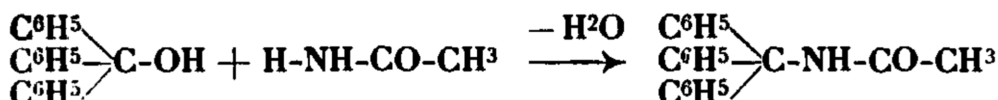
L'acide sulfurique à 90 0/0, au bain-marie, donne une solution aune orangé, d'où l'addition d'eau provoque la formation d'un précipité blanc, insoluble dans les alcalis, fondant sur le mercure à 162-163°, après cristallisations dans l'alcool. La recherche de l'azote donne un résultat négatif et l'analyse identifie ce corps au triphénylcarbinol.

Analyse. — Subst., 0gr,1475; CO^2, 0gr,474, H^2O, 0gr,082. — Trouvé : C 0/0, 87,64; H 0/0, 6,17. — Calculé pour $C^{19}H^{16}O$: C 0/0, 87,69, H 0/0, 6,15.

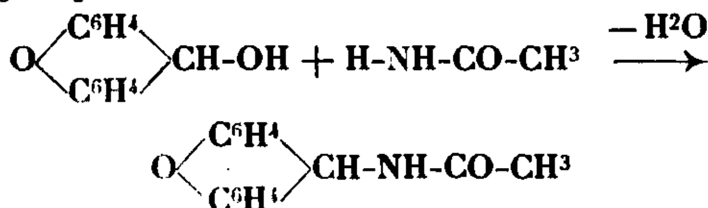
Les eaux sulfuriques alcalinisées produisent un dégagement d'ammoniac.

La triphénylméthylacétamide est identique au produit de l'action de l'anhydride acétique sur la triphénylméthylamine, obtenu par Hémilian et Silberstein (9), $(C^6H^5)^3C.NH.CO.CH^3$ (P. F. donné par les auteurs 207-208°).

Démontrons, maintenant, que le triphénylcarbinol et l'acétamide lui donnent naissance d'après une réaction nouvelle :



comparable à celle du xanthydrol sur les amides que nous avons, depuis longtemps, fait connaître (10) :



Préparation (H) *de la triphénylméthyl-N-acétamide par l'action du triphénylcarbinol sur l'acétamide.*

Chauffer jusqu'à fusion dans un tube à essais : Triphénylcarbinol, 3 gr.; acétamide, 3 gr. Ajouter une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré et maintenir le mélange, 45 minutes environ, dans un bain chauffé de 210 à 240°. Des vapeurs d'eau et d'acétamide se dégagent. Le produit de la réaction refroidi, pulvérisé est épuisé par l'eau à l'ébullition. La matière brute fond à 208-210° et, après cristallisation dans l'alcool, à 211°, avec sublimation au-dessous de cette température.

Analyses. — 1° Subst., 0gr,1735; CO^2, 0gr,5325; H^2O, 0gr,0981. — 2° Subst., 0gr,333; N 13cc,8 à 19°, sous 764 mm. — Trouvé : C 0/0, 83,70; H 0/0, 6,32; N 0/0, 4,78. — Calculé pour $C^{21}H^{19}ON$: C 0/0, 83,72; H 0/0, 6,31; N 0/0, 4,65.

(10) R. Fosse, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 813.

Le produit de fusiou de l'acide triphénylméthylmalonamique et celui de coudensation du triphénylcarbinoi avec l'acétamide possèdent la même composition centésimale ; se présentent en cristaux semblables; ont même point de fusion, soit séparément, soit à l'état de mélange. Ces deux substances sont donc identiques.

N° 19. — Sur les variations de dureté de certains métaux et alliages, en fonction de l'écrouissaage ; par MM. GUICHARD, CLAUSMANN et BILLON.

(6.11.1930.)

Il est clair que la dureté d'un métal ou d'un alliage qui augmente par l'écrouissage ne saurait s'accroître indéfiniment. Dans beaucoup de circonstances, on ne cherche pas à atteindre cette limite, parce que, en même temps que la dureté, d'autres constantes sont modifiées de façon parfois fâcheuse. Mais il est certains travaux d'emboutissage, la fabrication des monnaies et médailles en est nn exemple, où la dureté est réellement une qualité fondamentale.

Comme d'autre part, les métaux monétaires doivent être préalablement travaillés par laminage, il faut les choisir parmi ceux qui remplissent cette double condition : être très doux après recuit, et très durs après écrouissage.

Le présent travail a pour but de déterminer pour les principaux métaux et alliages monétaires, la variation de dureté, depuis le recuit total jusqu'à l'écrouissage total, et entre ces extrêmes, l'allure de la courbe suivant laquelle la dureté s'accroît en fonction des déformations.

Méthode d'étude. — Les échantillons fournis par les ateliers ou préparés au laboratoire de la Monnaie de Paris ont été d'abord recuits ; pour cela, on les maintient, soit dans du charbon calciné, soit dans le gaz carbonique, soit dans le vide, à des températures élevées, et pendant des temps connus, jusqu'à ce que deux mesures successives donnent le même nombre de dureté Brinell.

Ce nombre ne correspond pas absolument à la dureté réelle, puisque le métal s'écrouit au cours de l'enfoncement de la bille. Ainsi que l'a montré M. Hanriot, les nombres réels correspondant à l'absence de tout écrouissage pourraient être trois fois plus faibles. C'est pour simplifier les expériences que nous nous plaçons dans les conditions habituelles de l'essai à la bille.

Notre appareil de dureté (1) utilise une bille de 3 mm. de diamètre et une pression de 40 kgr. d'une durée de 30 secondes. La précision des lectures est d'environ 1/4 de la division du micromètre ; la dureté Brinell est obtenue à l'aide d'un tableau établi suivant la formule habituelle :

$$\Delta = \frac{P}{a} \quad a = \frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})$$

P est la pression, *a* la surface de la calotte sphérique produite par la bille de diamètre *D* ayant fait une empreinte de diamètre *d*.

(1) C'est l'appareil qui a été construit sur les données de M. Hanriot.

On voit aisément que nos erreurs de lecture conduisent à une erreur maxima de 10 unités Brinell pour une dureté de l'ordre de $\Delta = 200$, soit 5 0/0 et de 2 unités Brinell pour une dureté de l'ordre de $\Delta = 60$, soit 3 0/0.

Le métal étant donc amené à son recuit complet est alors écroui progressivement, le plus souvent par laminage à froid (2) et *sans aucun nouveau recuit*, jusqu'à une faible épaisseur; on mesure fréquemment l'épaisseur acquise et la dureté résultant de la déformation; cette déformation D est calculée par la formule :

$$D = \frac{E - e}{E} 100$$

E est l'épaisseur initiale, e l'épaisseur acquise: D est donc la réduction d'épaisseur rapportée à une épaisseur initiale de 100 (3).

On trouvera plus loin, pour chaque métal ou alliage, un résumé des nombres obtenus et la courbe correspondant à chacun d'eux. Notons ici que des variations considérables d'épaisseur, de 80 à 90 0/0 peuvent être réalisées au laminoir sans recuit, sans qu'aucune fente se produise, ce qui prouve la merveilleuse plasticité de ces métaux.

Uniformité de dureté des alliages laminés. — Les mesures que nous donnons plus loin sont le résultat de plusieurs essais Brinell, dont on a pris la moyenne ; par exemple, on détermine la dureté d'une lame en l'éprouvant sur ses deux faces.

Mais pour ne pas être obligé de multiplier davantage les essais, et pour savoir quelle confiance doivent inspirer ces mesures, nous avons, dans certains cas, exploré très soigneusement la dureté des lames, par de nombreux essais. Voici des exemples.

Sur une petite lame de cuivre-nickel 75/25, neuf empreintes de billes ont été faites dans une région de 20 mm. de diamètre, elles étaient toutes de $\Delta = 162$. Le même résultat a été observé sur du bronze des monnaies et aussi sur du nickel ($\Delta = 131$) ; sur une lame de cuivre aluminium (8,8 0/0) on a obtenu quatre empreintes de $\Delta = 90$; 5 de $\Delta = 86$; 2 de $\Delta = 83$. L'uniformité de dureté d'une lame de petite dimension est donc très grande.

Nous avons exploré la dureté aussi à l'intérieur des lames en y découpant des prismes dont on prenait la dureté sur toutes les faces ; on trouve ainsi sur un alliage cuivre-argent (à 900 millièmes), à divers degrés d'écrouissage :

	I	II	III	IV
Dureté sur les quatre faces parallèles au sens du laminage.	77	99	108	118
	83	99	108	131
	77	99	108	131
	77	99	108	131
Sur les faces perpendiculaires au sens du laminage.	83	99	108	131
	83	99	108	131

(2) Ces travaux ont été effectués à la Monnaie de Paris avec le concours aimable des ateliers.

(3) On représente plus souvent la déformation par la variation de section ; nous avons pris la variation d'épaisseur pour plus de simplicité, et cela ne change rien aux conclusions de nos mesures.

L'écrouissage ne semble pas ici créer d'orientation de la dureté, et nous avons conclu de ces essais que nos courbes dureté-écrouissage pouvaient être établies sur la moyenne d'un petit nombre de mesures. Ceci n'empêche pas que de temps à autre un nombre ne s'écarte assez sensiblement des courbes tracées. Les mesures de dureté ne peuvent prétendre qu'à une précision assez limitée.

Influence de l'épaisseur des échantillons sur la mesure de la dureté. — Il est très important de savoir jusqu'à quelle épaisseur l'essai à la bille est permis ; il est évident, *a priori*, que si la bille pénètre dans le métal seulement de quelques centièmes de millimètre, le métal se trouve cependant déplacé, par cette pénétration, dans une région qui peut dépasser 1 mm. Il s'ensuit que la dureté du support de la lame éprouvée peut jouer un rôle au cours de l'essai, si la lame est assez mince.

Nous avons une preuve directe de l'influence du support sur la dimension de l'empreinte dans l'expérience suivante : des lames écrouies par laminage sont éprouvées à la bille, soit sur support d'acier, soit sur support de plomb.

	Epaisseur de la lame (mm.)	Δ sur acier	Δ sur plomb
CuAg à 900 0/00....	1,5	131	131
	1,1	138	138
	0,5	145	77
CuAg à 680 0/00....	1,5	153	153
	0,9	162	162
	0,45	162	80

Il y a donc une épaisseur critique, ici $0^{mm},5$, au delà de laquelle la dureté n'est plus indépendante du support. Le résultat peut être alors trop fort sur l'acier, trop faible sur le plomb ; à $0^{mm},5$ d'épaisseur, on voit d'ailleurs l'empreinte sur l'envers des lames.

Sur support d'acier, un accroissement brusque de dureté, quand l'épaisseur diminuant devient très faible, ne peut donc être considéré comme réel. Nous avons arrêté nos courbes à 2 mm. d'épaisseur. La forme de nos courbes fait penser que nous avons en général atteint la limite pratique de dureté avant d'avoir réduit l'épaisseur à un tel degré, mais cela nous a obligé à prendre comme point de départ des échantillons ayant jusqu'à 20 mm. d'épaisseur initiale, ce qui permet de réaliser, par laminage, jusqu'à 2 mm. d'épaisseur, un écrouissage de 90 0/0 (4).

Influence du mode de déformation sur la limite de dureté. — La limite de dureté à laquelle arrivent nos essais par laminage a-t-elle une signification si le mode de déformation employé est différent ? Nous avons comparé l'effet produit sur un même métal soit par le laminoir, soit par les chocs, en variant en même temps la brutalité du traitement. Quatre échantillons de cuivre-argent à 675/1000° ont une dureté initiale de $\Delta = 77$, sous une épaisseur de 9 mm. : planche 1-1. Ils sont traités de diverses manières :

(4) M. Nicolan a d'ailleurs montré l'intérêt qu'il y a dans de tels cas à diminuer beaucoup la dimension de la bille et la charge appliquée.

A. La lame est amenée en 9 passes à l'épaisseur de $3^{mm},8$; la dureté est $\Delta = 131$: cette dureté persiste jusqu'à l'épaisseur de $1^{mm},8$; planche 1-II.

B. La lame est amenée brutalement en une seule passe de laminage à $3^{mm},9$; $\Delta = 131$; planche 1-III.

C. La lame est écrasée par un balancier de médailles en 13 coups, jusqu'à $7^{mm},5$; $\Delta = 105$. On continue l'écrasement à coups de marteau, sur l'enclume, jusqu'à 2 mm. $\Delta = 131$.

D. La lame reçoit un choc plus violent du balancier qui l'amène à $6^{mm},5$; $\Delta = 118$. A coups de marteau on arrive ensuite jusqu'à $2^{mm},2$; $\Delta = 131$; pl. 1-IV.

Ces quatre essais conduisent à penser que, pour un écrouissage du même ordre, la dureté arrive à une même valeur indépendante de la méthode employée. La variation de dureté n'est donc, pour ces alliages, à l'échelle de nos expériences, fonction que de la variation d'épaisseur.

Influence de l'état initial de certains métaux et alliages sur la variation de la dureté par écrouissage. — Il est bien connu que le métal simplement coulé peut avoir une structure différente de celle du même métal recuit.

Dans quelle mesure cette différence d'état initial se conserve-t-elle au cours des déformations produites par laminages? C'est ce que nous avons cherché à mettre en évidence sur quelques-uns des métaux et alliages que nous avions déjà étudiés.

Deux cas se sont rencontrés.

I. — Si, par exemple, on écrouit, par laminage, du cuivre électrolytique fondu désoxydé à la coulée et non recuit, la dureté progresse de 35 unités Brinell à 103 ; si ce même cuivre a été soigneusement recuit, la courbe de dureté va de 33 à 108, ce qui n'est pas différent ; l'écrouissage a été poussé jusqu'à 90 0/0, c'est-à-dire à l'extrême limite de ce qui est possible.

L'argent pur donne de même, soit coulé, soit recuit, une variation de 22 à 83 pour le même écrouissage. De même encore, le cuivre nickel des monnaies va de 77 à 162 pour le métal coulé et de 66 à 162 pour le métal recuit ; c'est comme on le sait, un alliage à solution solide.

II. — La conclusion est toute différente avec les alliages de cuivre et d'argent, alliages à eutexie, essentiellement hétérogènes. Nos essais ont porté sur trois titres différents : 680 millièmes, 835 millièmes, 900 millièmes d'argent.

Le métal à 680, coulé, C (*fig.* 1) va de 100 à 181 ; le même métal, après recuit, R va de 60 à 134, pour un écrouissage de 90 0/0. Pour le métal à 835, les deux courbes (*fig.* II) vont de 77 à 162 (coulé) (C) et de 148 à 131 (recuit R). Enfin, le métal à 900 donne les deux courbes (*fig.* III) de 71 à 157 (C) et de 44 à 131 (R). Ces différences, confirmées sur des lames provenant de diverses préparations, peuvent encore être mises en évidence de la manière suivante qui conduira à la même conclusion : on écrouit une lame recuite R, juste assez pour qu'elle reprenne la dureté de la lame simplement coulée C dont elle provient : on prend alors deux échantillons de ces lames R et C ajustés exactement à la même épaisseur. On pro-

cède ensuite au laminage de ces deux lames, qui ont donc même dureté et même épaisseur, et par suite des points de départ identiques; sur le diagramme (*fig.* 1) (5). Or, on constate que les deux

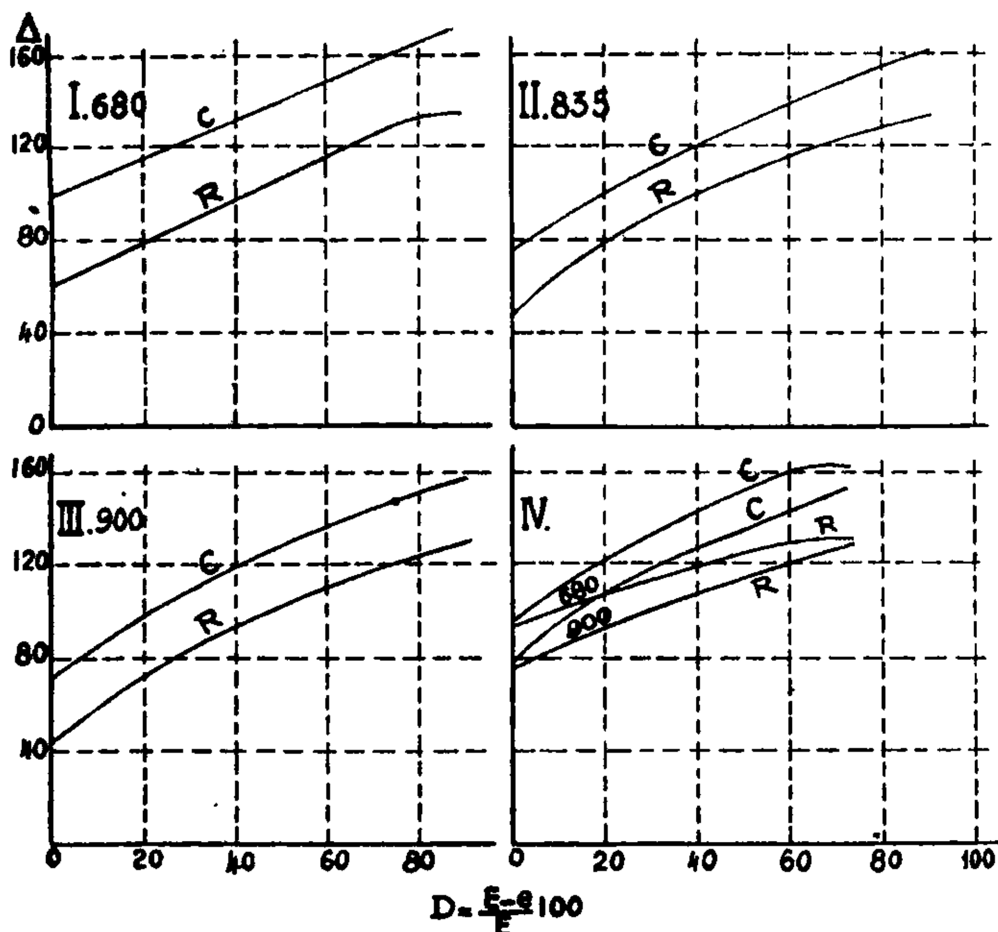


Fig. 1. — Courbe de dureté en fonction des déformations, C, métal coulé; R, métal recuit.

courbes divergent dès le début, celle du métal coulé montant plus vite que celle du métal recuit. Pour le 680, C va de 96 à 162; R va de 94 à 131. Pour le 900, C va de 77 à 153, R va de 77 à 131.

Dans les tableaux ci-dessous, l'écrouissage D est calculé par la notation $D = \frac{E - e}{E} 100$ où E est l'épaisseur initiale, e l'épaisseur atteinte par le laminage, Δ, dureté Brinell, bille de 3 mm., charge 40 kgr., durée de l'essai 30 secondes.

Ainsi donc, la limite de dureté vers laquelle on tend par écrouissage peut être la même, pour un métal simplement coulé ou pour

(5) Nous repartons du zéro de déformation pour un métal déjà déformé, mais le zéro de déformation n'a jamais d'autre signification que d'être le commencement d'une expérience : l'écrouissage devrait en réalité être exprimé par une variable que nous ne savons pas choisir et qui représenterait non le commencement d'une expérience de déformation mais l'état spécial du métal au point de vue mécanique, peut-être, la finesse de sa structure.

Epaisseur initiale, 20 mm.

I — 680			II — 835			III — 900		
D	Δ C	Δ R	D	Δ C	Δ R	D	Δ C	Δ R
0	100	60	0	77	48	0	71	44
30	127	90	50	131	108	50	131	103
51	138	110	75	149	118	75	145	118
70	153	121	85	162	131	85	145	124
75	162	131	90	162	131	90	157	131
90	181	134						

Epaisseur initiale, 5mm,5.

IV — 680			V — 900		
D	Δ C	Δ R	D	Δ C	Δ R
0	96	94	0	77	77
26	131	108	27	113	99
44	141	118	45	127	101
63	162	131	63	145	118
72	162	131	72	153	131

le même métal recuit ; tel est le cas du cuivre pur, de l'argent pur, du cuivre nickel.

Pour les alliages de cuivre-argent, de divers titres, on n'arrive que difficilement à une limite de dureté ; en outre, le métal coulé semble tendre vers une limite de dureté plus élevée que le métal recuit.

Quelque chose de la différence initiale de structure se conserve à travers les profondes déformations que produit un écrouissage intense de ces alliages.

Voici maintenant les résultats que nous avons obtenus sur les divers métaux et alliages étudiés.

Ecrouissage du cuivre. — Le cuivre électrolytique fondu au laboratoire, désoxydé à la coulée par 1/1000 de phosphure et recuit dans le vide, 12 heures à 800° donne par laminage :

Expérience de laminage à partir d'une épaisseur de 5mm,55 :

e	D	Δ
mm		
5,55	0	33
5,3	4,5	61
4,58	17,4	83 71
4,1	26,1	90 77
3,45	37,8	90 90
2,93	47,2	90 77
2,6	53,1	90 90
2,02	63,6	99 99

à partir de 20 mm. :

e	D	Δ
mm		
20	0	31 35
5,45	72,7	99 108
3,1	84,5	108
1,95	90,25	108

D'autres expériences concordent avec celles-ci.

La colonne Δ présente deux nombres lorsque la lame se courbe légèrement au laminage; dans ce cas, la face convexe est un peu plus dure que la face concave.

A noter que les deux courbes faites à partir de 5mm,55 et de 20 mm. se raccordent parfaitement : la dureté est la même pour un écrouissage identique. L'épaisseur 20 mm. a permis d'aller jusqu'à 90 0/0 de déformation, sans descendre l'épaisseur au-dessous de 1mm,95.

Ecrouissage de l'argent. — De l'argent à 1000/1000 a été fondu sous charbon et coulé puis recuit, soit dans le vide, 12 heures à 800°, soit sous charbon 3 h. 1/2 à 775°, ce qui conduit à la même limite inférieure de dureté.

Expérience de laminage à partir de 5mm,58 :

e	D	Δ
mm		
5,58	0	23
4,88	12,5	53
4,57	18,1	66 61
4,1	26,5	66 57
3,43	38,5	71 61
2,95	47,1	71 66
2,58	53,7	71 71
2,0	64,1	77 77

à partir de 20 mm. :

e	D	Δ
mm		
20	0	22
5,5	72,5	80
4,7		83
3,74		80
3,1		80
2,5		83
1,95	90,25	83

Les deux courbes se raccordent parfaitement.

Ecrouissage du nickel. — Nous avons étudié deux sortes de nickel ; ils proviennent de la fusion de billes Mond ou de la fusion de cylindres de la Société « Le Nickel ». La fusion a été faite dans des creusets brasqués en terre, pour éviter le contact du charbon ; on a désulfuré et désoxydé à la coulée par 3/1000 de magnésium. Ces métaux, partiellement écrouis, ont été recuits complètement dans l'acide carbonique jusqu'à 1000, ce qui adoucit un peu plus le nickel Mond que le second, (pl. 2-I ($\Delta = 59$ et 63). Leurs compositions sont un peu différentes :

	Ni	Co	Cu
Nickel « Le Nickel ».........	98,6	0,4	0,3
Niekel Mond.................	99,4	0,03	0,5

L'écrouissage méthodique au laminoir donne des résultats identiques pour les deux nickels : nous donnons l'un d'eux (Le Nickel), pl. 2-II.

e	D	Δ
mm		
3,74	0	63
3,15	15,8	154
2,5	33,1	181
1,95	47,8	202
1,4	62,5	202

Cette même limite a été obtenue également sur d'autres lames plus épaisses.

Ecrouissage des alliages cuivre-nickel. — Une lame de $3^{mm},88$ (cuivre 75, nickel 25) coulée au laboratoire, puis recuite complètement, arrive à $\Delta = 66$, pl. 2-III. Au laminage, elle donne :

e	D	Δ
mm		
3,88	0	66
3,48	10,3	118
3,20	17,5	125
3	22,6	131

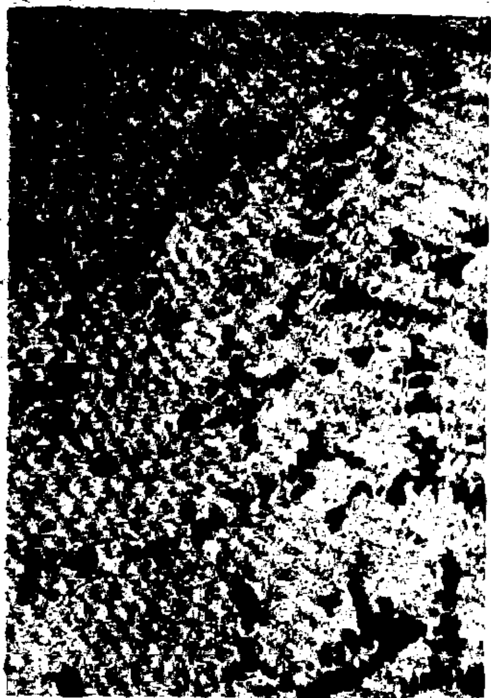
Une autre plus épaisse donne pl. 2-IV.

e	D	Δ
mm		
19,5	0	66
14,1	27,6	131
10,5	46,1	138
7,3	62,5	138
3,45	82,3	145
2,5		145
2	89,7	145

Les deux tableaux se confirment.

Ecrouissage des alliages cuivre-aluminium. — Cet alliage est à 8,8 0/0 d'aluminium ; recuit complètement à 800°, jusqu'à $\Delta = 57,3$, pl. 2-V, a été laminé, pl. 2-VI.

PLANCHE I



I



II



III



IV

× 200

PLANCHE II



I



II



III



IV



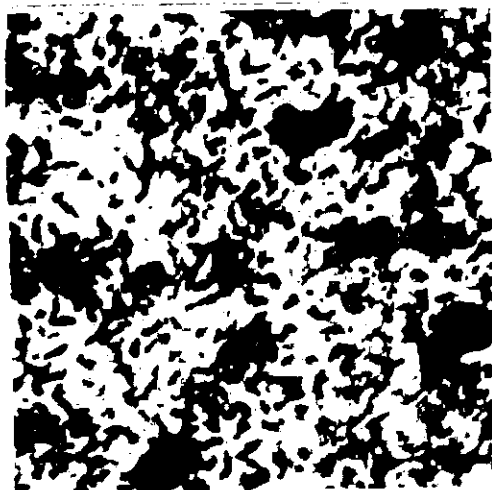
V



VI

× 200

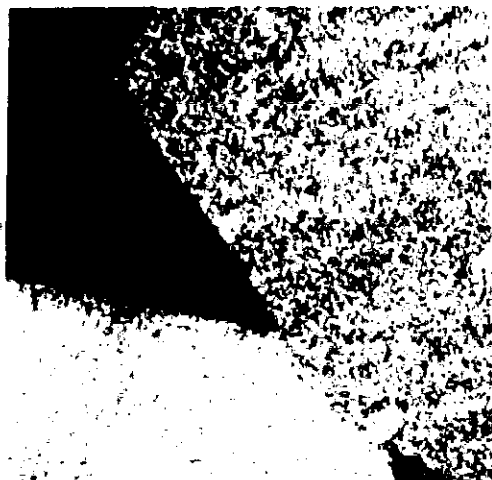
PLANCHE III



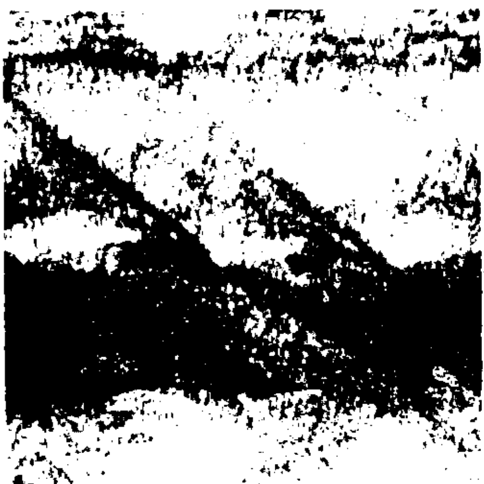
I



II



III



IV



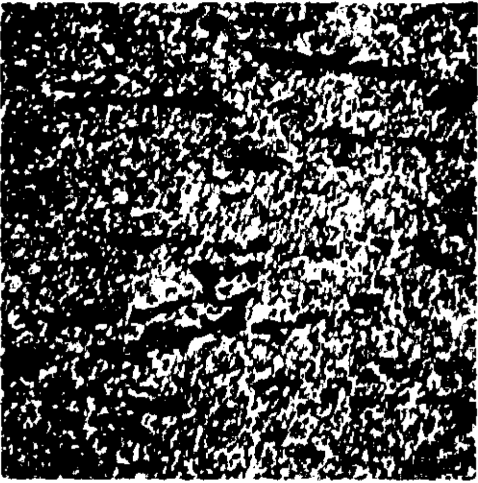
V



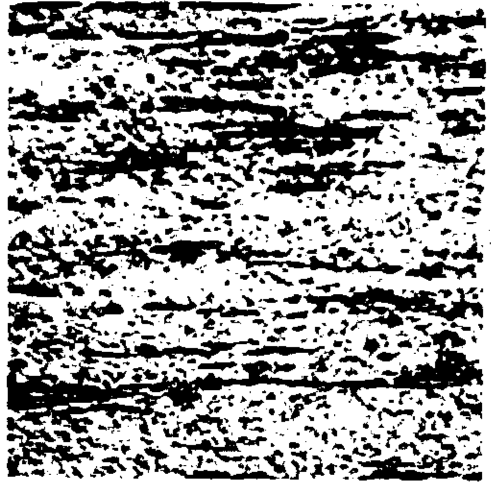
VI

× 200

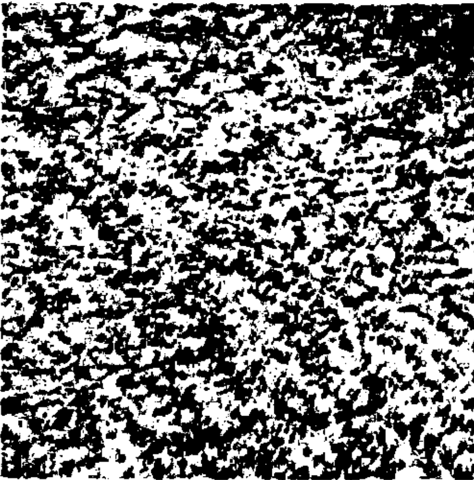
PLANCHE IV



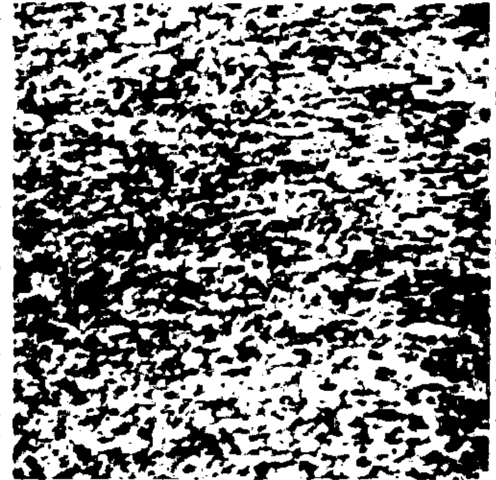
I



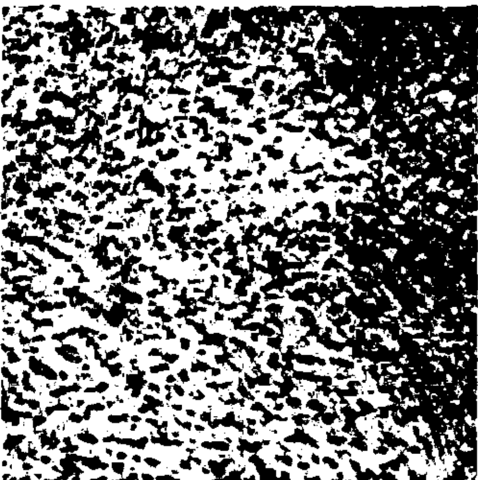
II



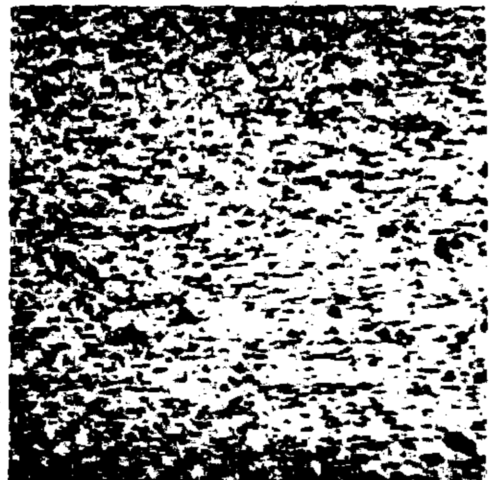
III



IV



V



VI

× 200

e	D	Δ
mm		
5	0	57,3
4,6	8	90
4,2	16	118
3,7	26	145
3,2	36	162
2,7	45	170
2,4	52	181
2,15	57	202
1,7	66	202

Ces nombres ont été confirmés à partir d'une lame identique, puis d'une autre de même épaisseur, mais déjà écrouie à Δ = 90,6.

Ecrouissage du bronze ordinaire. — Cet alliage (Cu 94, Sn 4,6, Zn 1,4) recuit dans le gaz carbonique à 500° pendant 10 heures, arrive à Δ = 77 ; pl. 3-I, on lamine ensuite :

e	D	Δ
mm		
4,91	0	77
4,85	1,2	90,6
4,5	8,3	118
4,16	15,2	131
3,59	26,8	145
3,22	34,41	162
2,3	53	162
1,47	70	162

Résultat confirmé sur une lame de même épaisseur déjà écrouie antérieurement, pl. 3-II.

Ecrouissage d'un alliage cuivre-or. — Cet alliage à 899 millièmes d'or, recuit à 500° pendant 10 heures, puis à 800° pendant 14 heures et non trempé, pl. 3-III et IV a donné :

e	D	Δ
mm		
4,94	0	76,9
4,84	2,02	90,6
4,5	8,5	108
4,38	11,3	118
3,9	20,6	131
3,42	30,7	138
2,84	42,5	162
1,47	70,2	162

Le même alliage trempé est un peu plus dur (Δ = 83) mais arrive à la même limite, pl. 3-V et VI.

Ecrouissage des alliages cuivre-argent. — Trois alliages ont été examinés. Ils ont été préparés par fusion, sous charbon, coulés en cylindres, recuits vers 650°, jusqu'à dureté constante ; une tranche de 20 mm. de haut de chaque cylindre est aplatie au marteau, suivant

son axe, jusqu'à 5 mm., puis laminée jusqu'à 2 mm. Les trois titres sont en millièmes : 679,4 ; 834,2 ; 899,9.

	679,4			834,2			899,9	
e		Pl. 4-I	*e*		Pl. 4-III	*e*		Pl. 4-V
	D	Δ		D	Δ		D	Δ
19,8	0	60	20	0	48	19,2	0	44
13,7	30,8	90	15	25	108	15	21,8	92
9,7	51	110	10,1	50	108	9,4	51	103
5,8	70,7	121	5,3		121	5,5	71,3	118
5	74,7	131	5	75	118	4,8	75	118
4	79,8	131	4	80	118	4	79,1	124
3	84,8	131	3	85	131	3	84,3	124
2,5	87,3	131	2,4	88	131	2,5	86,9	131
2	89,8	134	2	90	131	2	89,5	131
		Pl. 4-II			Pl. 4-IV			Pl. 4-VI

Les alliages traités seulement au laminoir non martelés, conduisent aux mêmes nombres.

Conclusion.

Les divers résultats exposés dans les pages précédentes conduisent au diagramme d'ensemble de la fig. 2 (6).

On voit de suite que la dureté croît généralement très vite au début de l'écrouissage et de plus en plus lentement ensuite, ainsi que cela a déjà été observé pour d'autres métaux. L'existence d'une limite pratique de dureté est visible et nous croyons en être très près dans nos expériences ; une variation d'épaisseur de 80 0/0 peut être nécessaire pour atteindre cette limite. L'exploration de la zone d'écrouissage, comprise entre 80 et 100 0/0 est forcément réservée; nous ne pouvons savoir si lorsque l'épaisseur de la lame se trouve ramenée à presque rien, il y a brusquement un nouvel accroissement de la dureté ; ceci ne nous paraît pas probable, mais ne pourrait s'explorer que par une méthode qui n'intéresserait qu'une profondeur infiniment faible.

Les divers métaux et alliages étudiés n'accroissent pas tous leur dureté suivant la même loi : la courbe du bronze d'aluminium, celle de l'argent-cuivre ne montent pas aussi vite que les autres, au départ et n'atteignent que difficilement une valeur limite.

Dans nos essais, la déformation paraît bien être le seul facteur qui détermine le durcissement des métaux, puisque pour des

(6) Des résultats ici rapportés, il est intéressant de rapprocher les travaux considérables effectués sur l'écrouissage notamment par Grard, Guillet, Charpy, Hanriot, Nicolau, Eugène, etc.

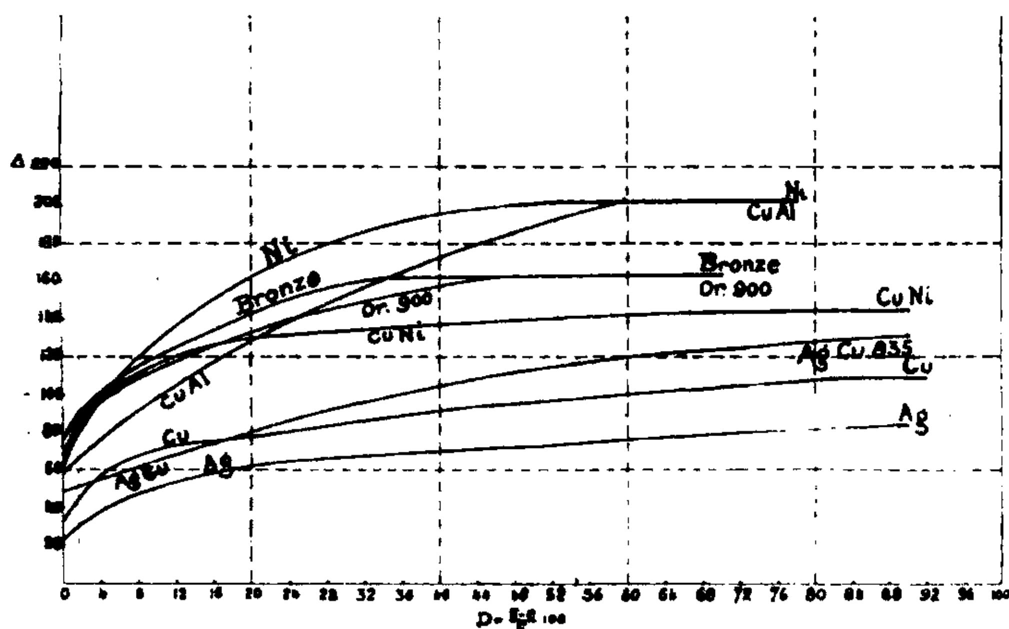


Fig. 2. — Courbes de dureté en fonction des déformations de divers métaux et alliages. Cu, cuivre électrolytique fondu, désoxydé ; Ag, argent pur ; Ni, nickel Mond ou de la Société « Le Nickel » ; CuNi, alliage à 75 0/0 de cuivre ; CuAl, alliage à 8,8 0/0 d'aluminium ; bronze, alliage à 94 0/0 Cu, 4,6 0/0 Sn, 1,4 0/0 Zn ; Or, alliage à 900 0/00 ; AgCu, alliages à 680, à 835, à 900 0/00 (les trois courbes se superposent).

métaux, ayant subi un traitement initial identique, à écrouissage égal, on retrouve la même dureté, quelle que soit la marche suivie pour produire cet écrouissage, laminage, martelage ou ces deux moyens combinés.

Les deux duretés extrêmes de chaque métal recuit à fond, ou écroui au maximum, nous paraissent caractéristiques de chaque métal ou alliage.

	Dureté après recuit	Dureté après écrouissage	Variation
Cuivre or (900)	77	162	85
Cuivre étain zinc	77	162	85
Cuivre nickel	66	145	79
Cuivre argent 680	60	134	74
Cuivre argent 835	48	131	83
Cuivre argent 900	44	131	87
Nickel	63	202	139
Cuivre aluminium	57	202	145
Cuivre	33	108	75
Argent	23	83	60

Les métallographies montrent bien les transformations subies par la structure de nos divers échantillons.

Ecrouissage des monnaies. — Il reste à voir comment les résultats exposés ci-dessus s'appliquent à la fabrication des monnaies.

En déterminant la dureté de nombreuses pièces de monnaies, nous avons trouvé les nombres suivants qui sont des moyennes :

Pièces de monnaies à diverses effigies	Epaisseur de la pièce (en mm.)	Dureté dans les fonds	Dureté dans les reliefs
I. Nickel pur 0f,25 (Patey)........	de 1,85 à 1,60 différence : 0,25	128	114
II. — frappé sur les coins des pièces de 1 fr. de bronze d'aluminium (Domard)...	de 1,35 à 1,12 différence : 0,23	153	150
III. Cuivre argent à 0,835 (Roty)...	de 1,37 à 1,09 différence : 0,28	91	88
IV. — à 0,835 sur coin (Domard).....	de 1,13 à 1,50 différence : 0,37	104	91
V. -- à 0,835 (Oudiné).	de 1,28 à 1,04 différence : 0,24	87	75
VI. Cuivre nickel 75-25 (Lindauer).	de 1,48 à 1,22 différence : 0,26	139	137
VII. — — (Domard)..	de 1,45 à 1,10 différence : 0,35	131	105
VIII. Cuivre aluminium		101	

Ces nombres montrent d'abord que la dureté est toujours plus grande dans les fonds que sur les reliefs, ce qui s'explique par le fait que l'effort de déformation au cours de la frappe a précisément porté surtout sur les fonds.

Une seconde remarque est que l'on n'utilise qu'une partie très variable des courbes d'écrouissage telles que nous les avons obtenues. Ainsi la dureté des fonds correspond, d'après les courbes, aux déformations suivantes :

Pour le nickel .... à D = 10 0/0
— l'argent cuivre........... D = 28
— le cuivre nickel.......... D = 52
— — aluminium...... D = 10

Il en résulte que l'on est toujours assez loin d'atteindre la dureté maxima.

	Dureté réelle (reliefs)	Dureté maxima
Nickel pur	114	202
Cuivre argent	88	131
— nickel, ...	137	145
— aluminium ...	101 (fonds)	202

Enfin, comme on pouvait le supposer, diverses effigies ne donnent pas la même dureté sur un même métal. Les pièces I et II ont pour dureté 114 et 150, bien que du même métal; de même les pièces III, IV et V, avec les duretés 88, 91, 75, ou encore les pièces VI et VII, avec les duretés 137 et 105.

L'idéal à atteindre, en matière de monnaies est de partir de métaux aussi doux que possible devenant après frappe aussi durs que possible, la dureté des monnaies étant ainsi réalisée uniquement par l'écrouissage. A ce point de vue, le nickel pur, le bronze d'aluminium sont les métaux qui présentent le maximum d'intérêt. Ils seraient capables d'atteindre des duretés de 200; ce qui fait que la frappe des monnaies n'atteint pas un tel nombre, c'est uniquement la résistance limitée des machines et des coins d'acier.

Mais il semble que l'on pourrait, pour les mêmes machines, réaliser des pièces de cuivre argent, par exemple, ayant une dureté voisine de celles des pièces de nickel ; les effigies des pièces d'argent devraient, pour atteindre un tel résultat, être beaucoup plus accentuées que celles des pièces de nickel ; pour acquérir la dureté observée de 111 (reliefs), le nickel exige une déformation d'environ 8 0/0, tandis qu'une pièce d'argent à 0,835 n'atteindrait cette même dureté que pour une déformation de plus de 50 0/0.

Il nous semble donc que les résultats que nous avons obtenus sont susceptibles de conduire à certaines études dans la gravure des monnaies.

En résumé, nous pensons avoir atteint pour un certain nombre de métaux et alliages, la limite pratique maxima de dureté à laquelle ils peuvent arriver par l'écrouissage progressif. Cette limite est souvent atteinte pour 50 0/0 de déformation, mais jusqu'à 80 0/0 et un peu au delà on observe encore une augmentation de la dureté. Chaque métal peut être caractérisé par sa dureté limite, qui paraît à l'échelle de nos expériences, indépendante du mode de déformation utilisé.

N° 20. — Deux appareils de laboratoire ; par M. TROMBE.

(12.11.1930.)

I. *Barboteur à circulation de liquide.*

L'appareil représenté (fig. 1) est une modification de barboteurs à serpentins déjà existants.

Les extrêmités D et E sont ouvertes sur un récipient contenant le liquide absorbeur; ce récipient qui n'est pas bouché peut avoir

par conséquent une capacitée *illimitée* et une forme quelconque.

Le liquide entre en D et sort en E entraîné par les bulles de gaz qui montent dans le serpentin.

Il est possible d'avoir en C le gaz à la pression nécessaire pour un 2e barbotage, pourvu que cette pression soit au plus égale an tiers de la chute de pression de A à C.

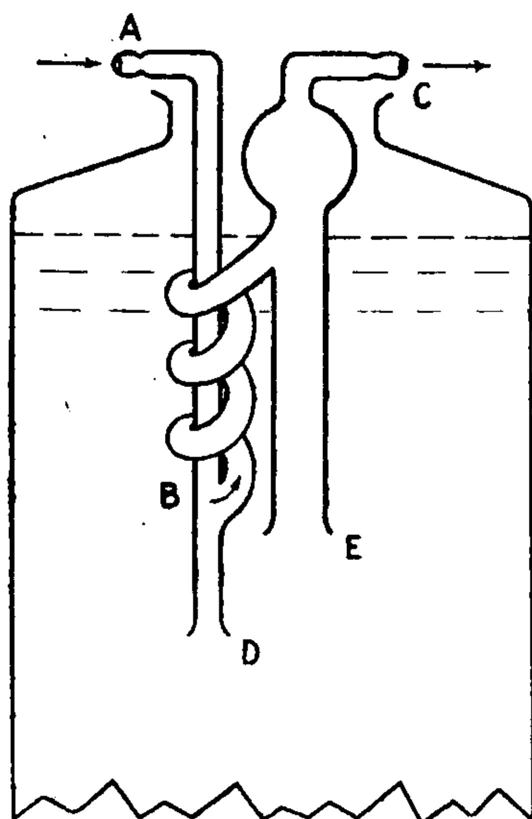


Fig. 1.

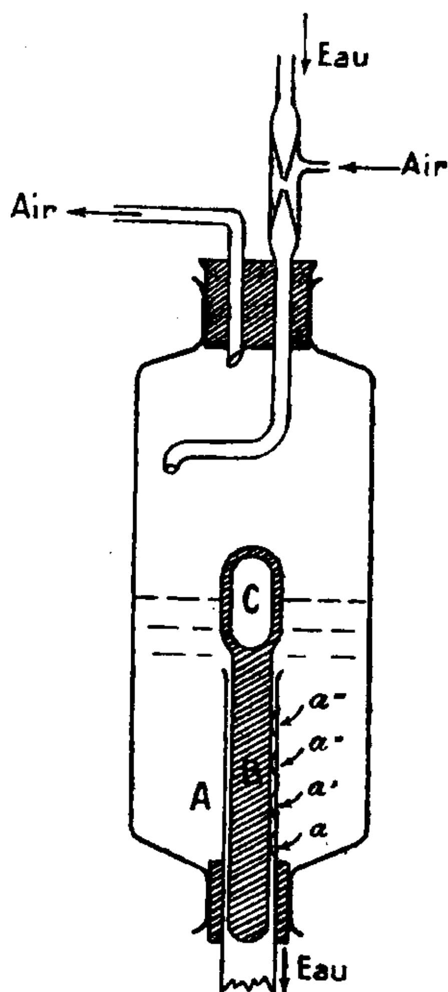


Fig. 2.

II. *Soufflerie à eau pour hautes pressions.*

La partie inédite de cette soufflerie consiste en un régulateur automatique du niveau de l'eau suivant la pression.

Ce régulateur se compose.

1° *D'une partie fixe.* — Tube de verre A percé suivant sa longueur de trou à a' a'' ,etc.

2° *D'une partie mobile.* — Boule creuse servant de flottoir, terminée par une tige de verre pleine B coulissant largement dans le tube A.

Pour de faibles pressions B monte et découvre les trous de sortie d'eau.

Pour des pressions de pins en plus fortes B descend et force l'eau à sortir dans l'espace annulaire compris entre A et B.

N° 21. — La préparation des tri-n-alcoylbismuthines;
par MM. W. C. DAVIES, I. NORVICK et W. J. JONES.

(22.11.1930.)

La première bismuthine organique préparée fut la triéthylbismuthine, obtenue par Löwig et ses collaborateurs par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alliage de potassium et de bismuth (1), tandis que la triméthylbismuthine, la triéthylbismuthine, la triisobutylbismuthine et la triisoamylbismuthiue ont été préparées par Marquardt en traitant des zinc-alcoyles avec le bromure de bismath (2). D'ailleurs, la triméthylbismuthine a été obtenue par l'action du chlorure de bismuth sur le réactif de Grignard (3) et aussi par l'action du carbure d'aluminium sur une solution acidifiée de chlorure de bismuth (4). Le produit principal de l'action du magnésien du bromure d'isobutyle sur le bromure de bismuth en présence de l'air, après traitement avec l'eau, est l'oxybromure de bismuth (5). La méthyldibromobismuthine (6) et l'éthyldibromobismuthine (7) ont été obtenues en faisant tomber les magnésiens des bromures de méthyle et d'éthyle, respectivement, dans une solution éthérée de tribromure de bismuth.

Les bismuthines trialcoylées de *n*-propyle, de *n*-butyle, et de *n*-amyle ont été préparées, dans le présent travail, par réaction entre le magnésien du bromure d'alcoyle et le trichlorure de bismuth dans une atmosphère inerte.

Les trialcoylbismuthines supérieures sont des liquides clairs, et n'ont pas d'odeur désagréable. Par distillation sous pression réduite elles passent non-décomposées, bien qu'un petit résidu de bismuth reste dans le ballon à la fin de la distillation. Quand on les fait bouillir à la pression atmosphérique dans un gaz indifférent, les bismuthines sont décomposées ; quand on les distille sous la pression atmosphérique, leur décomposition s'accompagne de l'évolution d'un nuage jaune d'oxyde de bismuth. Elles brûlent dans l'air avec des flammes verdâtres. Même à la température ordinaire elles réagissent tout de suite avec l'oxygène atmosphérique, et des flocons blancs apparaissent dans le liquide. Les alcoylbismuthines se dissolvent très facilement dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, le tétrachlorure de carbone et le benzène; elles ne sont pas solubles dans l'eau. Elles réduisent les sels d'argent lentement à la température ordinaire, et le chlorure de mercure immédiatement en sous-chlorure, et puis très lentement, en métal.

Les comparaisons, possibles maintenant pour la première fois, des valeurs numériques de quelques constantes physiques des composés alcoylés ternaires des éléments du cinquième groupe du tableau périodique sont intéressantes. Par exemple, le tableau I contient les données des points d'ébullition.

Malheureusement, les points d'ébullition sont donnés sous des pressions diverses, et, pour qu'on les compare facilement, il faut avoir recours à une relation telle que celle de Ramsay et Young (15) pour les réduire à une pression commune. Nous avons réduit les valeurs des points d'ébullition à 50 mm., en employant les données

de Kahlbaum (16) pour la diéthylaniline, en conjonction avec la formule :

$$t = \frac{(t' + 273,1)\,(t''' + 273,1)}{(t'' + 273,1)} - 273,1$$

où t est le point d'ébullition voulu, t' et t'' les points d'ébullition du composé alcoylé et de la diéthylaniline, respectivement, sous la pression donnée dans le tableau I, et t''' le point d'ébullition de la diéthylaniline sous 50 mm.

TABLEAU I.
Points d'ébullition

	Phosphine	Arsine	Stibine	Bismuthine
Triéthyle......	128°,3 (8) sous 760 mm.	141° (11) sous 760 mm.	160° (13) sous 760 mm.	107° (2) sous 79 mm.
Tri-*n*-propyle .	103°,5 (9) sous 50 mm.	92° (12) sous 27 mm.	100° (14) sous 25 mm.	86–87° sous 8 mm.
Tri-*n*-butyle...	149°,5 (10) sous 50 mm.	150° (12) sous 41 mm.	131° (14) sous 12 mm.	124° sous 7 mm.
Tri-*n*-amyle...	185°,5 (9) sous 50 mm.	179-180° (12) sous 31 mm.	168° (14) sous 16 mm.	157-158° sous 7 mm.

Les points d'ébullition ainsi obtenus, sont donnés dans le tableau II, où l'élévation progressive avec l'augmentation du poids moléculaire se montre très bien :

TABLEAU II.
Point d'ébullition sous 50 mm.

	Phosphine	Arsine	Stibine	Bismuthine
Triéthyle......	57°	67°	83°	96°
Tri-*n*-propyle .	103°,5	106°	116°	127°
Tri-*n*-butyle...	149°,5	155°	167°	173°
Tri-*n*-amyle...	185°,5	193°	199°	209°

De la même manière, le tableau III montre : *a*) L'élévation progressive de la densité avec le poids atomique de l'élément du cin-

quième groupe; *b*) l'élévation progressive de la densité dans le cas des phosphines lorsque la série homologue monte; et *c*) le saut progressif avec l'ascension de la série dans le cas des composés d'arsenic, d'antimoine, et de bismuth.

On peut aussi remarquer que les densités des trialcoylamines s'élèvent dans la série encore plus fortement que celles des phosphines.

Des gradations dans les propriétés chimiques sont montrées aussi. Par exemple, la stabilité thermique des composés trialcoylés des éléments du cinquième groupe diminue lorsque le poids atomique de l'élément s'accroît. Ainsi, pendant que la tri-*n*-octylarsine peut être chauffée à 240° (20), la tri-*n*-hexylstibine distillée dans le vide à 190° se décompose en partie et donne un peu d'antimoine libre (14), pendant que la triisoamylbismuthine se décompose sérieusement dans sa distillation sous pression réduite à 190-200° (2).

TABLEAU III.

Densités en gramme/cc. aux températures diverses.

	Phosphine	Arsine	Stibine	Bismuthine
Triéthyle......	0,800 (17) à 18°,6	1,150 (18) à 20°	1,324 (21) à 16°	1,82 (1)
Tri-*n*-propyle .	0,807 (9) à 25°	1,031 (19) à 17°	1,241 (14) à 25°	1,621 à 17°
Tri-*n*-butyle...	0,812 (10) à 25°	0,993 (20) à 21°	1,191 (14) à 25°	1,456 à 17°
Tri-*n*-amyle...	0,820 (9) à 25°	0,980 (20) à 18°,5	1,136 (14) à 18°	1,381 à 17°

L'oxydabilité s'accroît pendant que le poids atomique de l'élément s'accroît. Ainsi, tandis que les amines et les phosphines ne sont pas aisément oxydées en contact de l'air, il faut prendre des précautions extraordinaires dans la préparation des stibines et des bismuthines.

Les éléments du cinquième groupe montrent une tendance décroissante à passer à l'état pentavalent lorsque leur poids atomique s'accroît, et ceci se montre bien par la conduite de leurs composés trialcoylés envers le chlore et le brome. Par exemple, les phosphines et les arsines réagissent vigoureusement avec ces halogènes pour donner des halogénures arsiniques et phosphiniques $(Alc)^3P(Hal)^2$ et $(Alc)^3As(Hal)^2$; d'autre part, les stibines montrent moins d'avidité, et les trialcoylbismuthines produisent des monohalogénures de dialcoylbismuthine, $(Alc)^2Bi(Hal)$, et des

dihalogénures de monoalcoylbismuthine, (Alc)Bi(Hal)^2, et elles refusent de produire des composés de bismuth pentavalent.

De plus, pendant que les iodométhylates des composés triméthylés d'azote, de phosphore et d'arsenic sont aisément obtenus à l'état cristallin, l'iodure de tétraméthylantimonium se produit moins aisément, et la triméthylbismuthine et l'iodure de méthyle même en les chauffant ensemble à 150°, ne produisent pas l'iodométhylate. La vitesse de formation d'un sel quaternaire, et sa faculté de cristalliser quand il se forme diminuent avec l'accroissement du poids moléculaire.

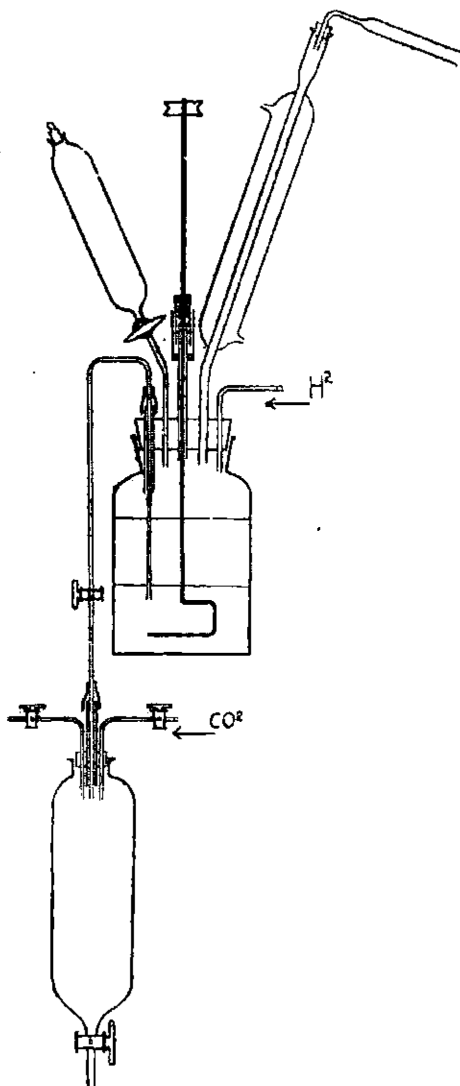
Partie expérimentale.

Tri-n-propylbismuthine.



$(CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2)^3Bi$.

Le magnésien du bromure de *n*-propyle était préparé par l'addition de 61 cc. de bromure d'alcoyle, dissous dans 100 cc. d'éther, à 16^{gr},2 de magnésium en tournure immergé dans 100 cc. d'éther, dans lequel un grain d'iode avait été dissous, dans l'appareil montré dans la figure. L'appareil se compose d'un col droit de la

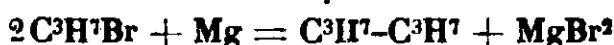


capacité d'un litre, équipé d'un bouchon de caoutchouc qui porte un agitateur rotatif à joint de mercure, une ampoule à robinet, un réfrigérant ascendant, un tube d'arrivée d'hydrogène et un siphon par lequel les couches liquides peuvent être séparées et retirées en l'absence de l'air. Le tube extérieur du siphon était équipé d'un robinet, et il glissait aisément au travers d'une enveloppe de verre fixée dans le bouchon d'un entonnoir à séparation. L'imperméabilité à l'air était assuré en fixant un tuyau de caoutchouc à la fois sur l'enveloppe et sur le tube du siphon. L'autre tube du siphon passait dans le vase à réaction par un artifice semblable, qui permettait l'ajustement du siphon à tous les niveaux désirés. L'entonnoir à séparation était pourvu de deux tubes à robinet qui servaient soit comme entrée, soit comme sortie, respectivement, pour l'anhydride carbonique, et pour l'application de la succion.

Une solution de 30 gr. de chlorure de bismuth pur dans 350 ce. d'éther avait été préparée, puis on l'ajouta goutte à goutte dans une atmosphère d'hydrogène au réactif de Grignard refroidi. Après que l'addition fut complète, le mélange était chauffé pendant une demi-heure, puis refroidi, et finalement décomposé avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. L'entonnoir à séparation était rempli maintenant d'anhydride carbonique et la couche éthérée était transférée du vase à réaction dans l'entonnoir.

On sèche la solution éthérée avec le sulfate de sodium anhydre dans une atmosphère carbonique, on chasse l'éther dans un courant du même gaz, et on fractionne le résidu dans le vide.

La fraction de tête contient l'hydrocarbure paraffinique formé par l'action synthétique du magnésium selon l'équation suivante :



$$2C^3H^7Br + Mg = C^3H^7\text{-}C^3H^7 + MgBr^2$$

A cause de sa volatilité, on n'a recueilli qu'un peu de *n*-hexane, mais dans les préparations suivantes on en a isolé plus. Le cœur est recueilli dans un petit ballon à distillation fractionnée duquel on le distille de nouveau dans le vide. Le cœur de la redistillation est recueilli dans un flacon à densité, qui sert de récipient. La bismuthine ainsi obtenue est un liquide clair sans trace de trouble. Rendement $16^{gr},5$.

Le récipient était rempli d'anhydride carbonique, bouché ensuite et introduit dans une caisse en bois de 60 cm. de long, 50 cm. de large, et 40 cm. de haut, pourvue de fenêtres de verre pour l'observation, et d'emmanchures aux manches serrées, au travers desquelles l'opérateur passait ses bras et conduisait ainsi les manipulations. Pendant tout ce temps un courant rapide de gaz carbonique était maintenu au travers de la caisse, et la bismuthine restait en contact d'une atmosphère inerte. Pour les analyses, des tubes à essai tarés aux cols étroits étaient remplis au quart de $0^{gr},1$-$0^{gr},4$ de la bismuthine, et ils étaient ainsi scellés tout de suite.

Dans les dosages de carbone et d'hydrogène, un mélange pulvérisé de chromate de plomb et d'oxyde cuivrique était employé pour entourer le tube à essai qui contenait la bismuthine. La pointe scellée du tube à essai était cassée immédiatement avant qu'il fût

introduit dans le mélange dans le tube à combustion. Le dosage du bismuth était effectué en brisant un tube à essai scellé immergé dans l'acide nitrique dilué, bouillant et précipitant avec l'hydrogène sulfuré.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2655$; CO^2, $0^{gr},3101$; H^2O, $0^{gr},1403$. — Trouvé : C 0/0, 31,85; H 0/0, 5,91. — Calculé pour $C^9H^{21}Bi$: C 0/0, 31.93; H 0/0, 6,26. — Subst., $0^{gr},3130$; Bi^2S^3, $0^{gr},2355$. — Trouvé : Bi 0/0, 61,17. — Calculé pour $C^9H^{21}Bi$: Bi 0/0, 61,79.

Les constantes de la tri-*n*-propylbismuthine sont les suivantes : $Eb_8 = 86\text{-}87°$, $D_4^{17} = 1,621$.

Tri-n-butylbismuthine.


$(CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2)^3Bi$.

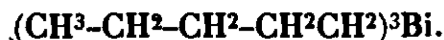
Réactif de Grignard.	Bromure de *n*-butyle......	72 cc.
	Magnésium en tournure...	$16^{gr},2$
	Ether....................	200 cc.
	Chlorure de bismuth......	30 gr.
	Ether....................	350 cc.

Même mode opératoire que pour la bismuthine précédente. Dans ce cas 3 gr. de *n*-octane, $Eb_{760} = 126°$, produit par l'action synthétique du magné sium, ont été obtenus (tête de la distillation). Le cœur a fourni 25 gr. de tri-*n*-butylbismuthine, qui a été redistillée dans le vide. Rendement 23 gr.

Les constantes de la substance pure sont les suivantes : $Eb_7 = 124°$; $D_4^{17} = 1,456$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2340$; CO^2, $0^{gr},3306$; H^2O, $0^{gr},1444$. — Trouvé : C 0/0, 38,53; H 0/0, 6,90. — Calculé pour $C^{12}H^{27}Bi$: C 0/0, 37,87; H 0/0, 7.16. — Subst., $0^{gr},3663$; Bi^2S^3, $0^{gr},2440$. —Trouvé: Bi 0/0, 54,14. — Calculé pour $C^{12}H^{27}Bi$: Bi 0/0, 54,96.

Tri-n-amylbismuthine.


$(CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2CH^2)^3Bi$.

Réactif de Grignard	Bromure de *n*-amyle......	81 cc.
	Magnésium en tournure...	$16^{gr},2$
	Ether....................	200 cc.
	Chlorure de bismuth......	30 gr.
	Ether....................	350 cc.

Cette bismuthine fut obtenue d'une façon identique à la tri-*n*-propylbismuthine. L'action synthétique du magnésium donna 10 gr. de *n*-décane, $Eb_{760} = 169°$. Après la rectification dans le vide on obtint 23 gr. de la bismuthine, $Eb_7 = 157\text{-}158°$: $D_4^{17} = 1,381$.

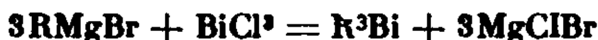
Analyse. — Subst., $0^{gr},2691$; CO^2, $0^{gr},4039$; H^2O, $0^{gr},1844$. — Trouvé : C 0/0, 40,93; H 0/0, 7,66. — Calculé pour $C^{15}H^{33}Bi$: C 0/0, 42,63; H 0/0, 7,87. — Subst., $0^{gr},2869$; Bi^2S^3, $0^{gr},1822$. — Trouvé : Bi 0/0, 51,62. — Calculé pour $C^{15}H^{33}Bi$: Bi 0/0, 49,49.

La tri-*n*-amylbismuthine est distinctement jaunâtre ; la couleur indique apparemment la décomposition naissante.

Sous-produits.

Il faut mentionner que les bismuthines obtenues comme cœur de la première distillation sont remarquablement pures, et qu'elles bouillent à point fixe ; la redistillation, que nous entreprenions toujours, est un raffinement qui est inutile pour la plupart des buts.

Dans ces préparations heureuses, la proportion du réactif de Grignard au chlorure de bismuth était plus que deux fois celle demandée par l'équation :



$$3RMgBr + BiCl^3 = R^3Bi + 3MgClBr$$

Cependant, quand la proportion de magnésien était diminuée, un mélange qui contenait des halogénures de bismuthine était produit. Par exemple, dans une expérience avec le bromure d'amylmagnésium, où la proportion était celle qui était demandée par l'équation ci-dessus, une quantité considérable d'halogénure de bismuthine était produite. Dans cette expérience les quantités des réactifs étaient les suivantes :

Bromure d'amyle................	81 cc.
Magnésium......................	16gr,2
Trichlorure de bismuth..........	68gr,8
Ether totale.....................	550 cc.

Mode opératoire usuel.

Le cœur de la distillation passa entre 165 et 185° sous 6 mm., c'était un liquide visqueux et jaune verdâtre ; rendement 7gr,5 ; $D_4^{17} = 1{,}67$, et son analyse produisit les chiffres suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,5319 ; CO^2, 0gr,5990 ; H^2O, 0gr,2676. — Trouvé : C 0/0, 30,71 ; H 0/0, 5,59. — Subst., 0gr,1618 ; Bi^2S^3, 0gr,0990. — Trouvé : Bi 0/0, 49,75. — Subst., 0gr,4580 ; AgHal., 0gr,1980.

Résumé.

1. — La tri-*n*-propyl-, la tri-n-butyl-, et la tri-*n*-amyl-bismuthine ont été préparées par l'action du chlorure de bismuth sur un excès de réactif de Grignard, Quand le magnésien n'est pas en excès, des halogénures de bismuthine sont formés.

II. — Les trialcoylbismuthines sont des liquides, qui s'oxydent aisément et qui sont thermiquement instables.

III. — Leurs points d'ébullition s'élèvent progressivement dans la série, mais leurs densités diminuent.

Bibliographie.

1. Löwig, *Lieb. Ann.*, 1850, t. **75**, p. 355. — Breed, *Lieb. Ann.*, 1852, t. **82**, p. 106. — Dünhaupt, *Lieb. Ann.*, 1854, t. **92**, p. 371.

2. MARQUARDT, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1516; 1888, t. **21**, p. 2035.
3. SCHAEFER et HEIN, *Zeit. anorg. Ch.*, 1917, t. **100**, p. 297.
4. HILPERT et DITMAR, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3741.
5. CHALLENGER, *Chem. Soc.*, 1916, t. **109**, p. 251.
6. VOLMAR et CHARDEYRON, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 545.
7. GRÜTTNER et WIERNIK, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1473.
8. CAHOURS et HOFMANN, *Lieb. Ann.*, 1857, t. **104**, p. 1.
9. DAVIES, PEARSE et JONES, *Chem. Soc.*, 1929, p. 1268.
10. DAVIES et JONES, *Chem. Soc.*, 1929, p. 33.
11. LANDOLT, *J. f. prakt. Ch.* (1), 1861, t. **84**, p. 330. — *Lieb. Ann.*, 1851, t. **89**, p. 306-322.
12. DYKE, Communication privée aux auteurs.
13. LÖWIG et SCHWEIZER, *Lieb. Ann.*, 1850, t. **75**, p. 315.
14. DYKE, DAVIES et JONES, *Chem. Soc.*, 1930, p. 466.
15. RAMSAY et YOUNG, *Phil. Mag.*, 1885 (5), t. **20**, p. 515.
16. KAHLBAUM, *Zeit. physik. Ch.*, 1898, t. **26**, p. 606.
17. ZECCHINI, *Gazz. chim. ital.*, 1893, t. **23**, p. 100.
18. PASCAL, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1905.
19. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI et SIKORSKI, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 1570.
20. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Rocz. chem.*, 1928, t. **8**, p. 250.
21. LÖWIG et SCHWEIZER, *Jahresber*, 1850, p. 471.

(Collège Universitaire, Cardiff, Pays de Galles.)

N° 22. — Essai d'une théorie ionique des réactions organiques (Premier mémoire) (1); par **MM. Charles PREVOST et Albert KIRRMANN.**

(4.12.1930.)

AVANT-PROPOS

Ce travail purement théorique n'est pas une simple compilation des nombreux mémoires publiés, à l'étranger surtout, sur la question. Ce n'est pas non plus exclusivement l'exposé d'idées personnelles. C'est en quelque sorte un plaidoyer en faveur des idées nouvelles que nous émettons ou vulgarisons.

Si nous avons été amenés à l'écrire, c'est parce que le hasard nous

(1) Ce mémoire avait été rédigé une première fois et se trouvait sous presse au moment de l'incendie qui a détruit l'imprimerie du *Bulletin*. N'ayant pas conservé de double du manuscrit, nous avons été obligés de reprendre tout le travail. Ce faisant, nous avons été amenés à une refonte totale où beaucoup de choses ont été modifiées, et c'est sous cette nouvelle forme que se présente le travail, divisé cette fois en deux mémoires dont nous publions ici le premier. Il était en partie rédigé au moment où M. G. Dupont a fait, devant les Membres de la Société Chimique, sa conférence sur le même sujet. Si nous sommes en parfait accord avec lui sur les principes essentiels, nous divergeons pourtant dans de nombreuses applications. Nous espérons que la confrontation de nos thèses respectives aidera à dégager la vérité.

a placés en face de résultats expérimentaux dont les théories classiques ne fournissaient aucune bonne explication ; les théories ioniques nous ont au contraire donné d'emblée toute satisfaction. Mais nous n'avons pas tardé à nous rendre compte que, dans leur application brutale, elles conduisent à nombre de contradictions, à nombre de conclusions absurdes. Nous nous sommes donc efforcés de modifier, souvent dans leur détail, parfois dans leur essence, les hypothèses de nos prédécesseurs, et c'est le système auquel nous avons abouti que nous exposons ici.

Ce système n'est sans doute que provisoire. Il ne saurait en être autrement puisque les données chimiques ne sont pas assez systématiques et les données physiques pas assez précises à l'heure actuelle pour fournir les bases nécessaires à une théorie définitive. Toute théorie faite actuellement nécessite d'une façon impérieuse un trop grand nombre d'hypothèses arbitraires. Mais nous ne pensons pas qu'il faille pour cela renoncer aux essais de ce genre. Ce qui est mauvais ou inutile tombera à l'usage, ce qui est bon ou fécond s'imposera. Même si l'avenir conduit à abandonner beaucoup de nos façons de voir, il nous semble que les services qu'elles rendent actuellement, tant pour la classification des faits connus que pour la prévision des faits nouveaux, suffisent pour justifier notre tentative. Si la cohérence du système est loin d'être parfaite, nous pensons pourtant qu'elle est suffisante dans les limites que nous assignons à son emploi.

Notre but en écrivant ce mémoire n'étant pas de revendiquer une priorité quelconque (les points personnels essentiels nous étant acquis par des publications antérieures), nous ne nous sommes pas astreints à une bibliographie complète des œuvres de nos prédécesseurs ; une telle bibliographie est en effet à peu près impossible, car de nombreux auteurs émaillent de considérations théoriques des mémoires expérimentaux, sans que le titre avertisse le lecteur ; il eût fallu tout lire.

Nous nous excusons donc auprès de nos devanciers s'il nous arrive quelquefois de développer sans les citer une idée qu'ils ont exposée, et dont nous n'entendons aucunement, par notre silence, leur contester la paternité.

CHAPITRE PREMIER

Les bases de la théorie électronique.

INTRODUCTION

Depuis l'époque lointaine où Berzélius pressentit le rôle des charges électriques dans les réactions chimiques, un siècle s'est écoulé. Il a suffi pour que l'électricité devienne maîtresse souveraine dans les interprétations théoriques en Chimie minérale.

Avec Arrhénius, nous croyons à l'existence des ions, à leur rôle dominant dans les réactions, et, depuis que Kossel d'une part, Lewis et Langmuir de l'autre ont développé la théorie électronique, nous commençons à établir des modèles de structure des ions et des molécules, et à préciser la nature des influences électriques.

En Chimie organique, on n'a pas encore pris l'habitude de raisonner sur des tronçons de molécules chargés électriquement, c'est-à-dire sur des ions, et les tentatives d'application des théories électroniques n'ont pas eu, jusqu'ici, grand retentissement.

Cela tient surtout au caractère moins net, moins tranché des molécules organiques, dont les réactions sont à la fois moins énergiques et moins univoques en général que les réactions entre sels.

Il est évident qu'une théorie correcte doit tenir compte des différences qui existent entre la Chimie minérale et la Chimie organique. Nous allons d'ailleurs essayer, avec le minimum d'hypothèses arbitraires, de rendre compte du plus grand nombre de réactions chimiques. Même si ces quelques hypothèses n'ont pas reçu de confirmations physiques suffisantes, les satisfactions qu'elles nous ont données dans le domaine de la chimie pure suffisent pour leur assigner, à notre point de vue, un fond de vérité.

Le problème de la répartition des noyaux et des électrons est certainement du domaine de la physique pure, mais nous pensons que c'est pour les chimistes faire œuvre utile que de grouper et analyser les conclusions de certaines hypothèses, déblayant ainsi le terrain, et guidant les efforts des physiciens.

L'EXISTENCE DES IONS (*hypothèse fondamentale*). *Les réactions de la Chimie organique sont des réactions d'ions. Les molécules ou tronçons de molécules, au moment de la réaction, possèdent des charges électriques localisées.*

Nous allons montrer que cette hypothèse :

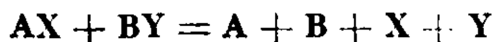
1° est utile,

2° peut se justifier.

1° *Utilité.*

Beaucoup de réactions sont des doubles décompositions, nous verrons plus loin que les autres se ramènent d'ailleurs à ce type. On est donc obligé d'admettre des découpages de molécules suivis de soudures de tronçons. Ce découpage peut se faire avec ou sans polarisation des tronçons, c'est-à-dire que l'on a ou bien des ions, ou bien des radicaux à valence temporairement libre.

Or l'hypothèse d'un radical chargé électriquement rend automatiquement compte du fait que les radicaux se rejoignent par soudure *sélective*. En effet la dissociation simple conduirait à écrire par exemple :



$$AX + BY = A + B + X + Y$$

ce qui fait prévoir les combinaisons :



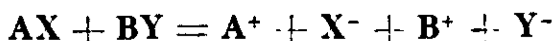
$$AB \quad \text{et} \quad AY, \qquad XY \quad \text{et} \quad BX$$

sans compter les réactions de doublement qui donneraient :



$$A^2, \quad B^2, \quad X^2, \quad Y^2$$

Si expérimentalement il se produit uniquement A Y et B X, il est évident que le schéma suivant :



$$AX + BY = A^+ + X^- + B^+ + Y^-$$

rend mieux compte des faits.

2° *Justification.*

a) Dans les expériences d'Aston sur les rayons corpusculaires, on a rencontré des radicaux chargés, non seulement de nature minérale comme OH^-, mais aussi de nature organique comme CH^{3+} (on n'a pas trouvé CH^{3-}) et $HC \equiv C^-$.

b) On est également obligé d'admettre la coupure en ions dans les molécules organiques possédant une conductibilité électrique notable; citons l'hexaphényléthane, ou si l'on préfère son produit de dissociation le triphénylméthyle, puis le triphénylcarbinol et ses éthers halogénés.

c) Toutes les molécules à réactivité chimique prononcée, en pratique toutes sauf les carbures saturés, présentent un moment électrique permanent (Voir A. Kirrmann, *Revue Générale des Sciences*, 1928, t. **39**, p. 598). Il faut en conclure à l'existence réelle des charges électriques localisées dans les molécules. C'est précisément ce qu'il faut pour rendre possible une ionisation.

Nous pouvons ajouter ici que la plupart des molécules contenant un groupe très mobile (bromure d'allyle par exemple) présentent une exaltation de la réfraction moléculaire, indice d'une déformation électrostatique marquée de l'atome dans la combinaison, donc d'une tendance vers l'état ionisé.

Cette ionisation des molécules organiques doit pourtant être différente de l'ionisation des sels ; nous verrons plus loin, en parlant de la répartition des électrons, le côté structural de cette différence. Retenons-en pour le moment le côté énergétique.

L'ionisation est l'interprétation atomistique de l'activation. Notre molécule ionisée est la molécule activée de M. Jean Perrin. Le « complément critique » est l'énergie d'ionisation.

L'ionisation organique a donc besoin d'un apport extérieur d'énergie, dont n'a pas besoin de tenir compte la théorie d'Arrhénius sur l'ionisation des sels. Nous verrons que cela tient à la différence de nature des valences à ioniser dans l'un et l'autre cas. Les modèles électroniques nous en rendront compte.

En identifiant l'état d'ionisation avec la forme activée de Perrin, nous sommes bien voisins des idées d'André Job (*Congrès Solvay*, 1925, p. 300, et *Bull. Soc. Ch.*, t. **33**, p. 1575), qui suppose également des ruptures de liaisons dont l'énergie représente précisement le complément critique. Toutefois ce savant supposait des ruptures de valences sans préciser la répartition des charges électriques. Nous pensons que la dissymétrie imposée à cette rupture dès qu'on la considère comme une ionisation peut utilement préciser la façon de voir de Job.

Il nous semble aussi que cette ionisation rend plus clairement compte des états critiques que la théorie des semi-valences de M. Perrin et Mme Ramart (*C. R.*, t. **185**, 1927, p. 561, 718).

Les modèles électroniques.

a) *Les atomes.*

Nous adopterons pour la structure des atomes les théories habituelles et nous ferons les hypothèses suivantes généralement admises :

1° L'atome est constitué par une partie centrale (noyau atomique, seul ou entouré d'électrons intérieurs, formant un tout, invariable dans les réactions chimiques) et d'une couronne d'électrons périphériques. Ces électrons périphériques sont fondamentaux pour les liaisons entre atomes.

2° Les atomes ont une tendance générale à prendre la configuration d'un gaz rare qui est ordinairement celle du maximum de stabilité. La couche périphérique possède alors 8 électrons. Cette tendance est d'autant plus forte que l'élément a un numéro d'ordre plus voisin d'un gaz rare, donc plus forte pour le chlore que pour le carbone.

3° Cette couche de 8 électrons tend vers une symétrie cubique, ou plutôt vers une forme hémiédrique, la symétrie tétraédrique; on l'appelle *octet*. Nous ne voulons pas dire par là que les électrons de l'octet occupent les sommets d'un cube ou d'un tétraèdre, ni qu'ils sont immobiles; mais nous renonçons provisoirement à des hypothèses précises sur leurs trajectoires.

4° Les électrons ont une tendance nettement prononcée à se grouper par 2. Chaque groupe de 2 électrons s'appelle *doublet*. Les 2 électrons d'un doublet évoluent-ils sur une trajectoire commune? Se groupent-ils sur des trajectoires situées dans des plans parallèles et décrites dans le même sens ainsi que le suppose M. Georges Dupont (*Bull. Soc. Ch.* [4], 1927, t. **41**, p. 1101)? Cela ne change rien à nos conclusions.

Nous considérons cet octet comme régulier dans le cas des gaz rares ou pour les ions libres, mais nous serons amenés à le considérer comme dissymétrique dans les molécules polyatomiques.

Voici le schéma de l'atome et de son octet.

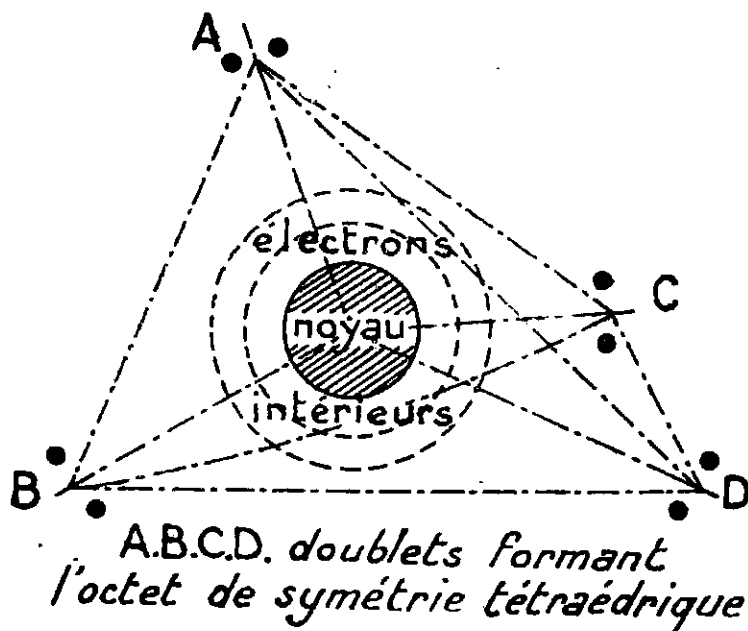


Fig. 1.

Nous n'affirmerons pas ici que l'octet soit la seule forme possible d'arrangement des électrons de la couche périphérique; toutefois,

en Chimie organique c'est la seule qui nous servira, nous ne voulons pas discuter ici d'autres modèles peut-être commodes en Chimie minérale.

L'hypothèse de l'existence des doublets est une de celles que la physique moderne a le moins solidement étayée. Sans essayer de la justifier davantage, nous la mettrons à l'épreuve des conclusions qui en découlent. C'est elle qui est l'expression structurale de notre hypothèse fondamentale déjà énoncée. Si les électrons restent groupés par paires, les radicaux libres éphémères seront toujours chargés, ainsi qu'il découle des idées modernes sur les liaisons entre atomes. Nous verrons que notre hypothèse revient à ceci : *La force qui unit entre eux les électrons d'un doublet est supérieure à celle qui unit ces électrons aux noyaux atomiques.*

b) *Les liaisons entre atomes.*

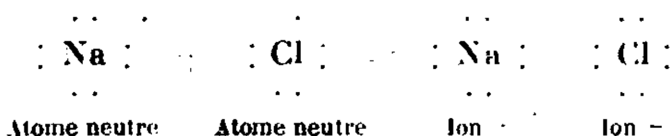
Les liaisons entre atomes sont principalement de deux sortes : les *électrovalences* dues à un échange d'électrons, et les *covalences* dues à une mise en commun d'électrons.

L'électrovalence étudiée surtout par Kossel s'exerce entre deux ou plusieurs octets *complets*, porteurs d'une charge électriquee,t formant des ions stables dans le sens de la chimie minérale. La liaison est attribuable à une simple attraction électrostastique de leurs charges globales supposées concentrées aux centres des ions.

La covalence résulte de la mise en commun d'un couple d'électrons entre deux atomes, chacun d'eux apportant un électron pour former le doublet. Ce doublet fait alors simultanément partie des deux octets et permet ainsi la formation d'une laison malgré la déficience du nombre des électrons, c'est-à-dire lorsque pour deux atomes par exemple le nombre d'électrons disponibles est inférieur à 16. Une covalence est donc la résultante de trois attractions enchaînées : une attraction électrostatique entre le noyau du premier atome et le doublet de covalence, une attraction que nous supposerons de nature électromagnétique entre les deux électrons du doublet, une attraction électrostatique entre le doublet et le noyau du second atome. Ces liaisons sont toutes trois plus fortes que l'attraction électrostatique des ions minéraux, et la liaison électromagnétique des électrons du doublet beaucoup plus forte que les deux attractions électrostatiques ainsi que nous l'avons déjà supposé.

Ces deux espèces de valences symbolisent toute la différence entre la chimie minérale et la chimie organique.

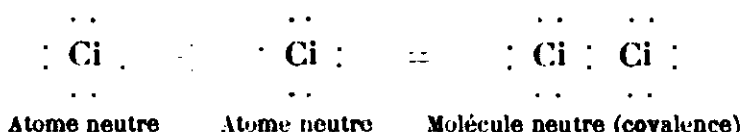
Dans l'*électrovalence*, l'un des atomes, celui qui est positif, a cédé un électron superficiel (ou plusieurs, s'il s'agit d'ions plurivalents) de façon qu'il ne lui reste que la couche sous-jacente formant un octet complet, l'électron cédé est capté par l'atome négatif et lui sert à compléter son octet. Nous avons donc deux octets complets en présence; par exemple :



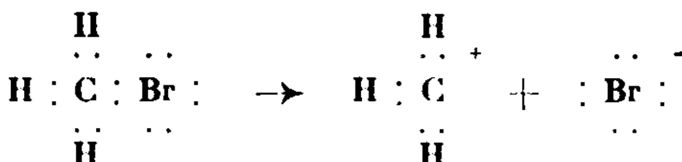
Entre les deux, il y a *ionisation franche*, définie par un équilibre

électrostatique sur lequel Kossel et son Ecole ont longuement discuté. Cet équilibre est constamment troublé par l'agitation thermique dont les chocs rompent la liaison d'autant plus facilement que la force d'attraction est plus faible, c'est-à-dire que les charges globales sont plus faibles et les distances (diamètres des ions) plus fortes.

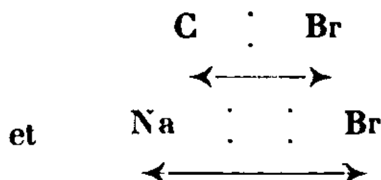
Voici maintenant la conception électronique d'une *covalence*.



Le cas est bien différent du précédent; prenons un exemple emprunté à la Chimie organique. L'*ionisation de covalence* :



donnerait bien d'un côté un octet, mais de l'autre un sextet qui est peu stable. Ce sextet « ouvert » d'un côté, et que l'école américaine appelle *ion déficient* permet à son partenaire de s'approcher beaucoup plus près; la distance devenant plus faible, la force électrostatique augmente et la liaison est beaucoup plus solide que celle d'une électrovalence. On s'en rend compte schématiquement en comparant.



L'ionisation de covalence aura donc besoin d'un apport d'énergie extérieure. Cette dissociation, qui précède la réaction, n'est pas simplement un équilibre permanent, mais un état très sensible au milieu extérieur, soit au champ moléculaire créé par les réactifs présents ou même les catalyseurs — il y aurait peut-être là une interprétation pour certaines catalyses — soit aux radiations lumineuses, soit à d'autres formes d'énergie. C'est précisément le complément critique de Jean Perrin, nécessaire pour mettre les molécules à l'état activé.

Il y a ici contradiction entre notre théorie et d'autres qui supposent une addition comme première phase de toute réaction, alors que nous postulons une dissociation primitive, précédant l'addition. Cette contradiction est peut-être plus apparente que réelle; voici pourquoi :

1° M. Perrin, qui suppose toujours une addition préalable, ne l'admet pas pour les molécules à l'état de repos, mais pour leur forme activée seulement. Or, si l'activation consiste en une ionisation, les théories coïncident.

2° Si nous supposons que l'une des causes possibles pour l'ionisation est le champ électrique émanant d'une molécule étrangère, il est évidemment nécessaire d'admettre que cette molécule passe à une distance assez faible pour avoir une action. Alors ce n'est plus qu'une question de définition que de savoir si cette interaction doit déjà être considérée comme une addition préalable.

En résumé.

1° Un couple d'électrons faisant simultanément partie des octets de deux atomes constitue une covalence.

2° l'activation des molécules se fait par rupture de covalences.

3° la réaction se fait par neutralisations de charges entre les molécules activées ou leurs tronçons ionisés.

Quelques *règles* complètent cet énoncé des bases.

1° L'ionisation de la liaison A : B pourrait se faire dans deux sens différents :



$A^{+} \quad : B^{-}$

et $A^{-} : \quad B^{+}$

Pour choisir entre les deux, nous dirons : le *signe naturel* (ou la *tendance*) d'un radical, c'est-à-dire la charge qu'il prend le plus fréquemment, est déterminé par la place qu'occupe dans le tableau périodique l'atome sur lequel la charge est localisée ; ainsi, le signe naturel des halogènes est négatif.

Ceci n'implique pas que les radicaux prennent toujours et obligatoirement leur signe naturel.

Lorsque la covalence a lieu entre atomes identiques, le signe naturel ne permet plus de prévision ; les tendances dépendent des substituants de ces atomes et la question sera étudiée au chapitre IV sous le nom de *polarité induite.*

Nous adopterons pour exprimer que dans la liaison A — B c'est A qui tend à devenir positif l'un ou l'autre des 2 schémas ci-dessous :



A $\quad$: B

ou $A^{\oplus} \; B^{\ominus}$

le signe encerclé désignant non pas une charge effective, mais une tendance.

2° L'hydrogène est particulier. Il se trouve être stable soit sous une forme de noyau isolé (H^{+}), soit avec un couple d'électrons avec lequel il forme l'ion H^{-}. Cet ion qui a la structure d'un gaz rare (hélium) a, par exemple, été mis en évidence dans LiH. En chimie organique, le signe naturel de H est le signe +. L'ionisation de C : H laisse à C son octet complet, H devenant H^{+}. Elle se rapproche en ce sens de celle d'une électrovalence ;

3° Lorsque dans une molécule organique plusieurs fonctions ionisables se superposent, *les atomes successifs d'une chaîne prennent plus facilement des charges de signe alterné.*

Cela veut dire qu'il se forme facilement des ions multipolaires :



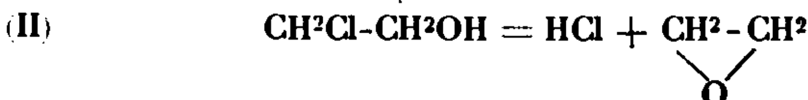
$A^{+}\text{-}B^{-}\text{-}C^{+}\text{-}D^{-} \pm \; \ldots\ldots$

dont la charge globale ne dépasse pas en général ± 1. Au contraire, des ionisations simultanées qui tendraient à conférer le même signe à deux atomes contigus s'entravent réciproquement. Si l'une d'elles a une tendance assez forte à se produire, elle diminue très nettement la probabilité d'ionisation de l'autre fonction, c'est-à-dire sa réactivité.

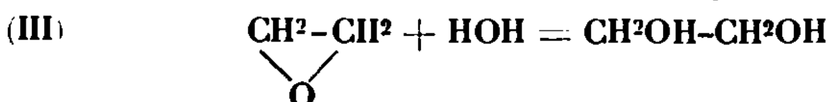
Ainsi, lorsque deux atomes voisins portent la même fonction, les réactifs attaquent d'abord l'une puis l'autre fonction. C'est ainsi que l'éthérification du glycol par HCl se fait en deux phases; il se fait d'abord l'ion CH^2OH-CH^{2+} qui fixe un ion Cl^- en même temps que les ions H^+ et OH^- s'unissent, puis la monochlorhydrine est éthérifiée à son tour; on n'a pas l'ion $CH^{2+}-CH^{2+}$. Parfois l'intermédiaire est masqué et notre règle semble en défaut; par exemple dans la réaction inverse de celle que nous avons indiquée; cette contradiction n'est qu'apparente, car il se fait très probablement les réactions :



(I) $CH^2Cl-CH^2Cl + HOH = CH^2Cl-CH^2OH + HCl$



(II) $CH^2Cl-CH^2OH = HCl + CH^2-CH^2$ (O)



(III) CH^2-CH^2 (O) $+ HOH = CH^2OH-CH^2OH$

La réaction II étant en milieu basique beaucoup plus rapide que les réactions I et III, on obtient peu ou point de monochlorhydrine.

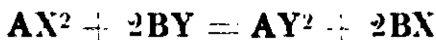
Il ne faut pas confondre cette règle avec celle dite de *polarité induite alternée* (voir chap. IV, 2e mémoire) et qui dit que « les tendances des atomes d'une chaîne carbonée sont alternativement positives et négatives. »

Cela se rapporte à l'effet qu'une fonction déterminée produit sur une chaîne carbonée. Cette fonction confère à l'atome auquel elle est directement liée une tendance de signe déterminé, et la règle de polarité induite alternée dont l'utilité sera discutée plus tard, signifie que, sans rien préjuger de l'action des autres fonctions, la répercussion de cette tendance sur la chaîne peut se représenter par le schéma :



$$X-C^{(+)}-C^{(-)}-C^{(+)}-C^{(-)}- \ldots\ldots$$

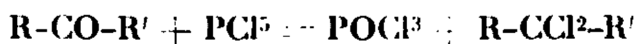
4° *L'apparition de 2 charges positives sur un même atome formant alors un ion bivalent est tout à fait exceptionnelle en chimie organique.* Il est en effet presque toujours possible de montrer que dans une réaction telle que :



$$AX^2 + 2BY = AY^2 + 2BX$$

ou bien on peut observer deux phases successives, ou bien un mécanisme différent du mécanisme global indiqué.

Exemple : Le schéma classique :



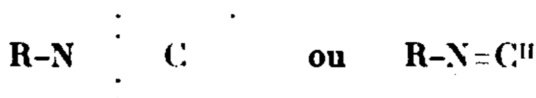
$$R-CO-R' + PCl^5 = POCl^3 + R-CCl^2-R'$$

ne représente pas du tout les réalités expérimentales ainsi que l'a montré Bourguel (*Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **35**, p. 1629).

5° *Un même atome peut prendre simultanément deux charges de signes contraires.* Quand un atome susceptible de former un octet complet dans ses combinaisons reste insuffisamment saturé, nous ne pouvons pas formuler d'hypothèse précise sur la répartition des électrons non utilisés en covalence.

Peut-être y a t-il quand même une forme tétraédrique, réalisée par exemple par deux doublets et deux simplets.

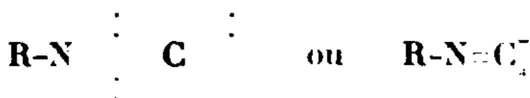
Exemple. — Carbylamine :



Il nous sera commode de supposer que ces deux simplets ont une tendance à former un doublet. Ce doublet nouveau peut évidemment être considéré comme une localisation de tendance à former une charge négative ; c'est alors une façon d'écrire que d'y admettre une charge négative effective. Alors, il faut nécessairement ajouter une charge positive afin de maintenir la neutralité de l'édifice total. Cette charge positive peut également se localiser d'une façon assez naturelle. En effet, les trois doublets, ou les trajectoires qui y correspondent déterminent trois directions dans lesquelles se trouvent ou non d'autres atomes liés à celui que nous étudions. Il suffit de supposer que ces trois directions forment un trièdre. Le côté convexe de ce trièdre représente un espace relativement grand qui est vide d'électrons et de trajectoires, et où pourra donc venir se placer un nouveau doublet apporté par un autre atome. On a ainsi une image de la saturation par un ion négatif, supposant donc l'existence d'un pôle positif.

Cette façon de voir, bien qu'un peu arbitraire nous a paru très commode. Nous adopterons donc les schémas ci-dessous destinés à traduire en une image concrète les considérations que nous venons d'exposer.

Exemple. — Carbylamine activée :

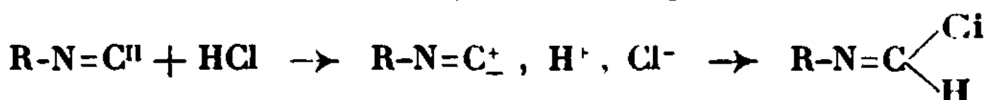


admettant ainsi que la déficience d'électrons sur une ligne de valence constitue un pôle positif, le doublet libre constituant un pôle négatif. L'activation du carbone bivalent qui va devenir tétravalent consistera donc en une transformation de l'ensemble de deux simplets en un doublet ; mais nous l'exprimerons plus simplement par le schéma :



qui peut rester juste même si nos hypothèses sur la constitution de l'octet doivent être abandonnées.

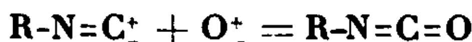
L'action de HCl sur les carbylamines s'exprime alors ainsi :



De même les éléments bivalents, à l'état atomique, peuvent être considérés comme ayant une constitution semblable; nous représenterons l'oxygène atomique par :



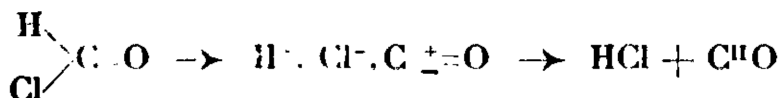
l'oxygène naissant sera considéré comme ionisé, et l'oxydation des carbylamines s'écrira :



par neutralisation réciproque des pôles de signes contraires. On obtient ainsi effectivement des éthers isocyaniques.

L'oxyde de carbone dans lequel C est bivalent est dans le même cas :

a) Formation. On l'obtient dans la décomposition immédiate de composés formiques, par exemple dans la réaction HCOOH + PCl^5, par décomposition du chlorure de formyle $\frac{H}{Cl}>C=O$. On peut représenter ainsi cette décomposition :

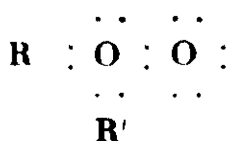


b) La réaction d'oxydation de CO s'explique comme celle des carbylamines. Elle n'est pas réalisée par l'oxygène moléculaire, mais par l'oxygène atomique (combustion) ou par l'oxygène ionisé (naissant).

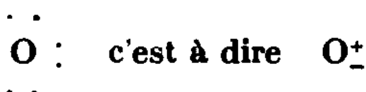
L'oxygène naissant provenant de la destruction des peroxydes est pour nous ionisé. Soit en effet un peroxyde :



Nous l'écrirons avec la représentation électronique :

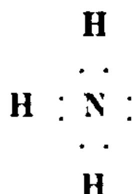


La dissociation se fera de telle façon qu'il se forme d'un côté la molécule stable d'oxyde R-O-R', et de l'autre l'oxygène naissant sous forme activée :

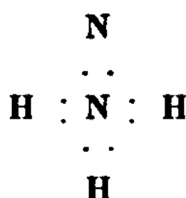


Il est ionisé, plus actif que l'oxygène moléculaire, c'est pourquoi il oxyde facilement les composés incomplets.

On peut faire des raisonnements analogues sur le passage de l'azote trivalent à l'azote pentavalent. L'ammoniac est :



N, en plus des doublets de covalence possède un doublet libre, c'est-à-dire une amorce de pôle négatif; si nous saturons ce pôle négatif par un ion H^+, l'octet de N est complet, mais la charge globale de :



est $+1$. Il constitue donc un ion complexe positif susceptible de s'unir à l'ion Cl^- par une électrovalence, d'où l'action de HCl sur NH^3.

La différence avec le cas de C divalent réside en ce fait que les deux valences + et — qui apparaissent ici sur l'azote lors de son passage à la valence 5 ne sont pas de même nature : l'une est une covalence, l'autre une électrovalence. On traiterait de même les composés d'addition instables que donne l'oxygène quand il prend la valence 4.

6° *L'ionisation ne consiste pas toujours en un découpage de la molécule en tronçons* ; elle peut se produire en la laissant intacte; nous en avons vu un premier exemple dans les changements de valence, nous en verrons d'autres dans l'ouverture des liaisons multiples (ions multipolaires).

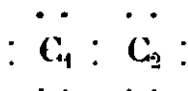
CHAPITRE DEUXIÈME

Applications aux principales liaisons de la chimie organique.

a) *Liaisons simples.*

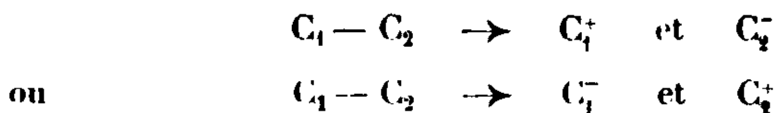
1° *La liaison carbone-carbone.*

C'est une covalence à peu près parfaitement symétrique (sous réserve que les substituants des deux C ne détruisent pas cette symétrie par une influence considérable). C'est le type le plus parfait de la covalence stable, puisque le carbone, à mi-chemin, dans le système périodique, de deux gaz rares (He et Ne) ne possède aucune polarité propre, donc une faible tendance à former un ion. Le modèle électronique est :



les doublets figurés comme libres servant en réalité à unir les deux C à d'autres atomes.

Lorsqu'une ionisation se produit malgré la faible tendance grâce à un fort apport d'énergie extérieure, il y a deux sens possibles :

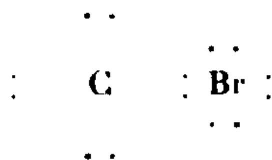


et c'est la nature des substituants qui peut rendre l'une ou l'autre exclusive, d'autres fois, les deux existent simultanément.

Comme exemple de l'ouverture de telles liaisons, citons le craking, la réaction inverse de celle de Friedel et Crafts, le départ du carboxyle chez les acides; il convient de remarquer que de telles réactions se font ou bien à température élevée, ou bien sous l'influence de catalyseurs puissants, ou bien dans des molécules contenant un carbone fortement influencé (voir plus loin);

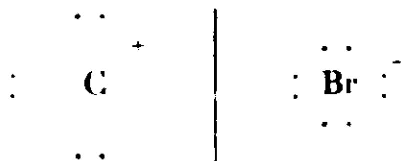
2° *La liaison carbone-halogène.*

La charge de la partie centrale quand on l'a dépouillée des électrons périphériques détermine la force d'attraction exercée sur les électrons extérieurs d'un octet éventuel, et par conséquent leur distance au centre. Il se trouve qu'un ion halogène (charge intérieure 7) possède un octet beaucoup plus serré qu'un ion carbone (charge intérieure 4). Il en résulte que dans la liaison C-Br par exemple, le couple d'électrons formant la covalence n'est pas au milieu, mais plus rapproché du brome que du carbone :



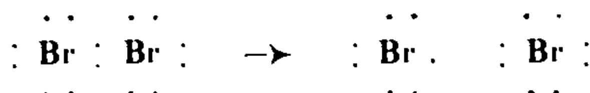
Sans prétendre à l'exactitude, nous pouvons représenter schématiquement la liaison carbone-halogène par la figure ci-dessus.

Lorsque l'ionisation de la liaison se produit, il n'y a, en général, pas d'ambiguïté. La liaison étant nettement dissymétrique, la coupure se fait en faveur de l'halogène qui conserve les électrons :



cela résultait du reste de la règle n° 1 énoncée page 201.

Pratiquement, le brome lié au carbone s'ionise toujours avec le signe —, et l'on n'a besoin d'admettre l'hypothèse d'ion halogène positif que dans la dissociation des molécules d'halogène :



c'est à dire : $Br^2 \rightarrow Br^+ , Br^-$

Encore ne voulons-nous pas, bien que nous la trouvions commode, assumer la responsabilité de cette hypothèse due à Lowry.

3° *Les liaisons de l'oxhydrile* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$.

Il faut ici distinguer la liaison de l'oxhydrile à C et celle de CO à H. La première est de même nature que la liaison carbone-halogène, mais le noyau oxygène n'ayant qu'une charge 6, la dissymétrie est moindre, l'ionisation de l'oxhydrile est moins facile que celle d'un halogène.

Ainsi, chez les alcools, l'oxhydrile ne part qu'en présence des acides forts et des halogénures de phosphore (voir plus loin la théorie de l'éthérification par les acides organiques). Dans les éthers oxydes qui ne possèdent que des liaisons $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O$, la réactivité est faible.

La liaison de $\rangle\!\!-CO$ à H est un cas particulier des liaisons de l'hydrogène. Nous allons voir que l'on doit la considérer comme une liaison de nature spéciale. Au point de vue de l'ionisabilité, elle peut présenter tous les types intermédiaires entre les cas extrêmes : les alcools tertiaires où H est très peu mobile, l'acide trichloracétique où il atteint sa mobilité maximum.

Les alcools tertiaires peuvent difficilement être considérés comme des acides même excessivement faibles, tandis que l'acide trichloracétique est un acide très fort.

Les liaisons du carbone à l'azote plus ou moins substitué sont du même type que les liaisons du carbone à l'oxygène; mais la dissymétrie des deux atomes étant encore moins marquée, l'ionisation de telles liaisons sera encore plus difficile;

4° *Les liaisons de l'hydrogène.*

Les liaisons de l'hydrogène ont un caractère tout particulier.

Nous n'envisagerons que l'ionisation de H en tant que proton. Si une telle ionisation a lieu dans un composé HX, X devient un ion négatif, tandis que H, réduit à son noyau constitue l'ion positif. Dans l'ion X^-, l'atome qui porte la charge négative a son octet complet; l'ion H^+ étant de son côté un ion stable, l'ionisation de HX est identique à celle d'une électrovalence.

Faut-il en conclure que les liaisons de H sont de véritables électrovalences ? D'une part, nous pouvons constater ceci :

H est moins mobile dans CH^4 que dans NH^3, dans NH^3 que dans H^2O, dans H^2O que dans HCl; la mobilité de H augmente donc avec la charge nucléaire effective (noyau et électrons internes). De fait, les charges des ions constitués sur le type :



où X représente, avec les électrons internes, soit le noyau C, soit N, soit O, soit Cl, sont respectivement -4, -3, -2, -1. Les mobilités de H et les forces d'attraction de l'ion antagoniste se classent donc bien en sens inverse, ce qui est d'accord avec l'existence d'une électrovalence.

Enfin, on constate que si l'on range les composés organiques oxhydrilés par mobilité croissante de l'oxhydrile qu'ils contiennent la mobilité de l'hydrogène de cet oxhydrile les classerait en sens inverse. De cette loi déjà énoncée par Kossel, qui avait surtout en vue des corps minéraux, nous donnerons plus loin une bonne interprétation en considérant les liaisons de l'hydrogène comme des électrovalences.

La chimie organique pose toutefois quelques objections à l'assimilation des liaisons de H à des électrovalences. Remarquons d'ailleurs que ces liaisons sont bâties sur le même type que les covalences ; nous les considérerons donc comme d'une nature spéciale, et nous les étudierons dans le second mémoire. Nous retiendrons pour le moment que la mobilité de H doit toujours se déterminer en considérant ses liaisons comme des électrovalences ;

5° *Liaisons organo-métalliques.*

Les liaisons organo-métalliques sont de véritables électrovalences.

Nous constatons que les mobilités relatives d'un même métal dans diverses combinaisons organiques se rangent dans l'ordre inverse de celles de l'hydrogène que le métal remplace. Nous donnerons plus loin une explication de ce paradoxe apparent. Voici les principaux types d'organo-métalliques rangés par mobilité décroissante du métal; cette classification est évidemment approximative; l'ordre peut être modifié si, dans certains de ces types, on accumule des substituants doués d'une influence très prononcée.

1° Les métaux-carbures	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}$-Na(R-MgBr, R-Zn-R)
2° Les métaux-amines	>N-Na
3° Le acétylures	R-C≡CNa
4° Les alcoolates	RR′R″CONa
5° Les sels de phénols ou d'énols...	C^6H^5ONa
6° Les sels d'acides	RCOONa
7° Les sels métalliques minéraux...	ClNa

b) *Liaisons multiples.*

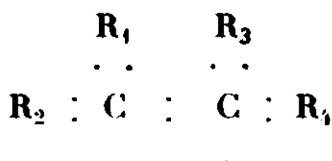
1° *Double liaison carbone-carbone.*

Il ne nous est pas absolument nécessaire de choisir pour la molécule en repos un modèle électronique défini ; le plus important pour nous est le modèle de la molécule activée.

Les divers schémas de la molécule au repos qui ont été proposés permettent tous d'écrire la même forme activée.

L'un qui paraît séduisant de prime abord consiste à écrire deux atomes de carbone trivalent simplement liés (un carbone trivalent

est entouré de trois doublets et d'un simplet); la forme de repos serait donc :



On peut reprocher à une telle formule ceci.

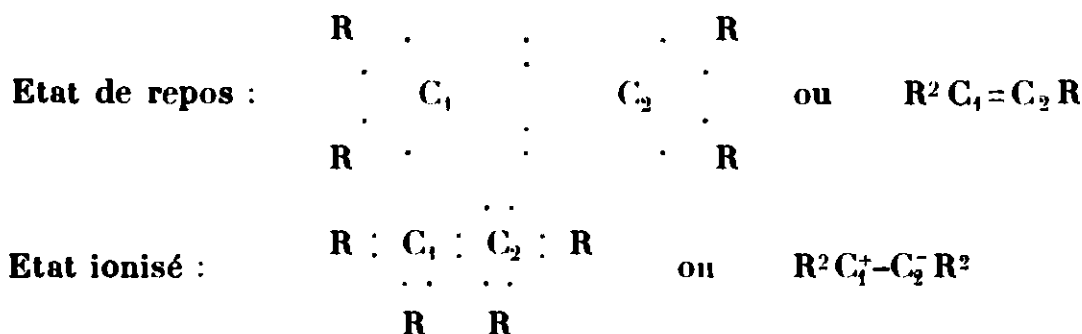
a) Si l'on ne considère pas que le simplet joue, au point de vue de la symétrie de la molécule, un rôle identique à celui des doublets, on ne peut concevoir l'existence de deux isomères stériques pour une même formule plane.

b) Si l'on assimile au point de vue stérique le simplet aux doublets, les isomères *cis* et *trans* deviennent deux racémiques, et de tels isomères n'ont jamais été dédoublés.

Adoptons donc provisoirement la représentation de Lowry à laquelle on ne peut faire un tel reproche.

Au repos la molécule présente deux covalences, c'est-à-dire la mise en commun de deux doublets. Ceci impose des conditions géométriques et dynamiques à la moitié des électrons d'un octet, et quel que soit le mouvement des électrons qu'on adopte, on prévoit que cela conduira à un état de tension et à une diminution de la stabilité.

L'ionisation sera donc devenue beaucoup plus facile que celle d'une liaison simple dépourvue de tension. Elle ne conduira pas d'ailleurs à une fragmentatiou de la molécule puisque l'une seulement des deux liaisons s'ouvre, l'autre suffisant à assurer la cohésion de l'édifice en conservant la forme d'une covalence. Les deux charges seront localisées sur la même molécule en des points différents. On aura donc les modèles suivants :



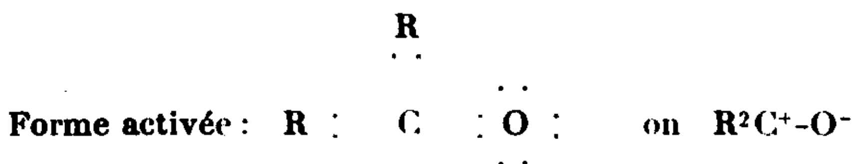
Dans l'état activé, l'un des atomes de carbone aura ainsi un couple d'électrons en face duquel ne se trouve aucun substituant. Il y a donc place pour l'adjonction d'un ion positif. L'autre, au contraire n'étant entouré que d'un sextet, présente un vide qui est prêt à être comblé par un ion apportant un couple d'électrons libres, c'est-à-dire un ion négatif. Il est d'ailleurs légitime d'assimiler dans tous les cas, comme nous l'avons fait déjà, un doublet qui ne constitue pas une covalence à une amorce de pôle négatif, une déficience de doublet sur une ligne de valence à un pôle positif.

L'ouverture de la double liaison pouvant se faire dans les deux sens, il y aura en général deux molécules activées possibles (que des conditions de symétrie des substituants R peuvent faire coïncider). Toutefois, même si ces conditions ne sont pas remplies, l'influence des substituants R peut être telle que l'une des ionisations prédomine fortement, et même soit exclusive.

Il est bon de faire remarquer que le modèle de Lowry que nous adoptons présente la même symétrie que la représentation de Le Bel et Van't Hoff, et donne lieu aux mêmes isoméries.

2° *Double liaison carbone-oxygène.*

Dans la liaison C=O, l'ambiguïté disparaît. L'oxygène (charge nucléaire 6) retient les électrons plus énergiquement que le carbone (charge 4). La polarité s'en trouve déterminée :



En général, l'influence des substituants R ne s'exerce plus sur le sens, mais sur la facilité de l'ionisation; celle-ci peut être ou bien en concordance, ou bien en opposition avec celle que tenderaient à produire les substituants. L'ionisation sera suivant les cas facilitée ou entravée.

Remarquons que certains auteurs font jouer, pour expliquer certaines isoméries, des rôles différents aux deux liaisons constituant ce que l'on appelle « liaison double ». Nous n'avons pas eu besoin de cette nouvelle hypothèse qui ne change rien à la forme ionisée qui nous intéresse, nous ne la retiendrons pas.

Les doubles liaisons dissymétriques C=N et N=O se traiteraient tout comme la double liaison C=O.

3° *Triple liaison.*

La triple liaison correspond à six électrons disponibles. Leur arrangement à l'état activé risque d'être plus arbitraire que dans le cas des doubles liaisons. Il est d'ailleurs probable qu'à des réactions diverses correspondent deux ou trois activations différentes. La forme ci-dessous nous paraît assez plausible :



Elle correspond à l'ouverture successive de deux liaisons sur trois et conduit à un édifice symétrique dans lequel la charge globale de chacun des deux atomes de carbone est nulle. Chacun d'eux peut-être considéré comme portant à la fois un pôle positif et un pôle négatif, et la forme ionisée est $R\text{-}\overset{+}{\underset{-}{C}}\text{-}\overset{+}{\underset{-}{C}}\text{-}R$; mais il faut reconnaître qu'elle est en mauvais accord avec la fixation de 2 molécules d'acide iodhydrique qui se fait de façon dissymétrique; ou bien il faut admettre que la première molécule d'hydracide sature sur l'un des atomes de carbone un pôle positif, et sur l'autre un

pôle négatif, l'ionisation du composé éthylénique résultant s'inverserait par un mécanisme que nous verrons plus loin (*métaionie*) et c'est la seconde forme d'ionisation qui fixerait la seconde molécule HI. Il nous est plus facile toutefois d'admettre ee mécanisme compliqué qu'une ionisation :



car, si nous connaissons d'autres exemples de métaionie, nous ne connaissons pas d'autres exemples de carbones possédant une double charge positive. La lixation de l'eau sur l'acétylène que l'on serait tenté d'expliquer par un tel mécanisme se fait en réalité par saturation d'un seul des pôles de chaque carbone comme on l'a démontré par l'étude des intermédiaires.

En somme, l'étude des acétyléniques ne nous paraît pas assez poussée pour que nous puissions traiter de façon sûre leur ionisation. En ce qui concerne les formes de repos, c'est encore plus délicat. Peut-être en existe-t-il plusieurs, ce qui expliquerait que certains d'entre eux aient été entrevus sous deux formes.

L'interprétation électronique de la « triple liaison » conduirait à mettre en commun 3 doublets et à écrire :



Nous considérons qu'elle impose à l'octet une trop grande tension, et nous préférons celle-ci :



qui ressemble beaucoup à la forme activée symétrique. Peut-être les données physiques de l'avenir nous indiqueront-elles les relations de stabilité entre une trajectoire de doublets et deux simplets.

Ce modèle rapproche la triple liaison de la simple, et ne place pas la double liaison entre la simple et la triple.

Une telle place serait en effet en contradiction avec les faits suivants :

a) Par rapport aux carbures saturés, une double liaison en bout de chaîne abaisse toujours le point d'ébullitlon; or, une triple liaison l'élève. (Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 988; 1926).

b) De nombreuses réactions chimiques, par leur nature ou par leur facilité montrent que la double liaison ne se place pas entre la simple et la triple liaison (Kirrmann *C. R.*, t. **183**, p. 1179; 1927; Hugglund et Ringbom *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. **169**, p. 96: 1928). La classification des radicaux d'après leurs aptitudes migratrices nous conduira à la même conclusion.

c) L'exaltation diamaguétique est beaucoup plus faible pour la triple laison que pour la double (Pascal).

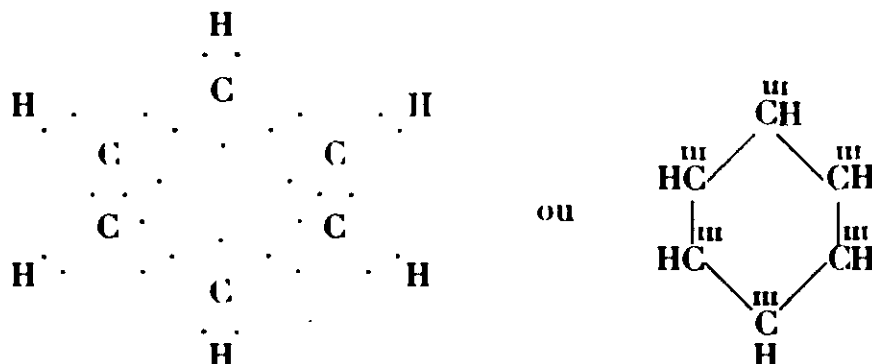
4° *Le benzène.*

En ce qui concerne la forme de repos, les formules électroniques que nous pourrions proposer seraient toutes sujettes aux mêmes reproches que les formules de Le Bel et Van't Hoff qu'elles représentent.

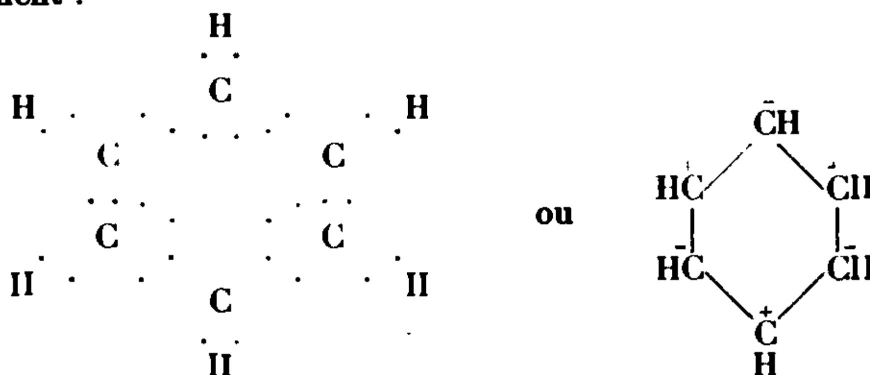
Pour représenter la symétrie sénaire du benzène, il faut accorder à chacun des 6 atomes de carbone qui constituent le noyau une structure électronique semblable.

Un seul modèle nous paraît répondre à cette condition, c'est celui qui contient 6 atomes de carbone trivalent simplement liés entre eux.

Le schéma serait le suivant :



Toutefois la forme ionisée seule nous intéresse, et c'est incontestablement :



car le noyau n'est pas susceptible d'ionisation partielle.

CHAPITRE TROISIÈME

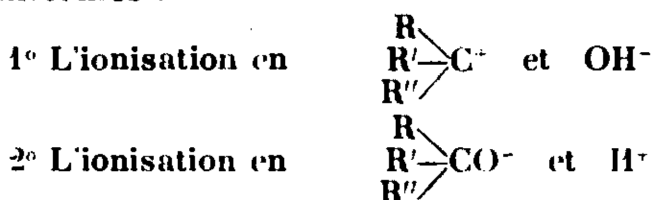
Applications à quelques cas particuliers.
1° Aspect ionique de l'étude d'une fonction.

La fonction alcool.

Nous allons, avant d'aborder les problèmes plus compliqués pour la résolution desquels les théories ioniques se sont montrées fécondes, indiquer sur un exemple simple, l'étude de la fonction alcool, comment on se sert de ces théories :

La fonction alcool $\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!\!>$ C-O-H peut subir deux ionisations

différentes :



A chacune d'elles correspond un groupe de réactions bien déterminé. Or, ainsi que nous le verrous dans le dernier chapitre, ces deux ionisations sont contradictoires. Nous allons dès ici donner dans l'esprit de la théorie de Kossel un aperçu de l'antagonisme des deux ionisations. La première se trouve en effet facilitée si le carbone possède déjà par ailleurs une tendance positive. Dans ce cas, les électrons de covalence entre C et O se rapprochent davantage de l'oxygène dont l'octet se ramasse sur lui-même et prend, même à l'état de repos une configuration voisine de celle de l'ion chargé. L'ion H se trouve par conséquent plus fortement attiré, et l'électrovalence entre O et H s'ionise moins facilement. (Nous verrous plus loin quelques réserves à faire dans le cas des alcools α-éthyléniques ou benzéniques; ceci ne s'applique rigoureusement qu'aux alcools saturés).

Il en résulte qu'un substituant donné (nons nous bornerons ici à l'effet des substituants purement hydrocarbonés) exerce son action dans deux sens différents suivant que l'on envisage une réaction du premier groupe ou du second.

Inversement, sachant quelles influences facilitent une réaction donnée, nous pouvons en déduire le groupe auquel elle appartient, et préciser ainsi son mécanisme.

Appliquons ces considérations générales à quelques exemples :

1° *Réactions types correspondant à l'ionisation* R^+, OH^-.

a) *Ethérification par les hydracides.*



$$R\text{-}OH + H\text{-}Br \rightarrow R^+, OH^-, H^+, Br^- \rightarrow HOH + RBr$$

Cette réaction est, dans sa forme, analogue à la neutralisation des bases alcalines. Elle est facilitée par les groupements aliphatiques d'une part, par les doubles liaisons d'autre part. L'influence des groupements CH^3, C^2H^5, est tellement nette que Louis Henri a pu dire (*Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. **25**, p. 138) que les alcools tertiaires étaient « effectivement assimilables à KOH », puisque l'*éthérification se fait rapidement à froid avec un rendement théorique.*

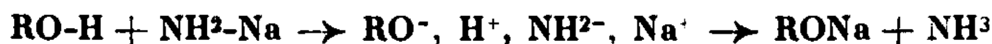
Cette augmentation de la facilité de réaction quand on passe des alcools primaires aux secondaires et aux tertiaires est tout à fait frappante; la mobilité de l'oxhydrile est encore accrue dans les triarylcarbinols qui peuvent être assimilés à de véritables bases, leurs éthers, comme des sels, sont ionisables *au sens d'Arrhénius.*

b) Le même phénomène se rencontre dans une deuxième réaction de ce groupe, la *déshydratation des alcools* pour former des *car-*

bures éthyléniques; nous admettrons en effet que l'ion H^+ qui doit s'éliminer sur le carbone voisin a toujours une mobilité suffisante pour se former, la facilité de déshydratation dépend donc presque uniquement de la mobilité de OH.

2° *Réactions types correspondant à l'ionisation*, O^-, H^+.

a) *Formation des dérivés sodés* :



$$RO\text{-}H + NH^2\text{-}Na \rightarrow RO^-, H^+, NH^{2-}, Na^+ \rightarrow RONa + NH^3$$

ou même simplement l'action des alcools sur Na métallique.
Dans ces réactions, les alcools jouent un rôle d'acides. Cette façon de voir n'est pas purement arbitraire; l'ionisation de l'alcool méthylique en CH^3O^- et H^+ a été étudiée par William et Truesdail (*Am. chem. Soc.*, t. **45**, p. 1348) et par Damur et Hildebrand (*Amer.*, t. **44**, p. 2832; 1922).

b) Action des *magnésiens*, action des *chlorures d'acides*, de l'*isocyanate de phényle*, etc.

Contrairement à ce qui se passe pour les réactions du premier groupe, celles-ci sont plus faciles avec les alcools primaires, plus difficiles avec les tertiaires.

3° *Réactions dont on ignore* a priori *le mécanisme.*

La plus importante est l'éthérification par les acides organiques.



$$ROH + CH^3COOH \rightleftarrows HOH + CH^3\text{-}COOR$$

On pourrait l'écrire de deux manières :



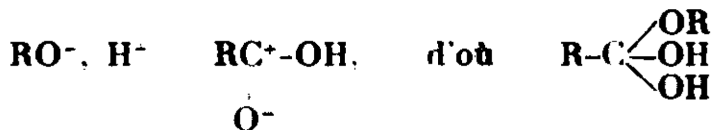
a) R .... OH + CH^3COO ..... H
b) RO ..... H + CH^3CO ...... OH

La formule *a* paraît plus valable *a priori* puisqu'elle respecte l'analogie de formule entre les acides organiques et les hydracides. Seulement en regardant de plus près, on constate que cette analogie ne se retrouve pas du tout dans l'allure des réactions : nous avons vu que la facilité de l'action des hydracides croissait fortement des alcools primaires aux alcools tertiaires, pour l'éthérification par les acides carboxylés, par contre, ce sont les alcools primaires qui réagissent de beaucoup le plus vite.

Il faut en conclure que le mécanisme est totalement différent, et que l'éthérification carboxylée appartient au groupe 2; c'est-à-dire qui se trouve correctement représentée par le schéma *b*. Ce raisonnement est déjà assez suggestif; le fait se trouve démontré d'une façon beaucoup plus nette encore par de récentes expériences de l'un de nous (Charles Prévost, *C. R.*, t. **185**, p. 1283) où des phénomènes de transpositions permettent de lever le dernier doute (voir plus loin : synionie). Il faut donc bien dans l'éthérification admettre des ruptures entre RO et H d'une part, entre RCO et OH d'autre part. Au point de vue électronique, cela revient à admettre

la théorie de l'éthérification que Carothers avait déjà émise (*Amer.* t. **46**, p. 2226; 1924).

Nous admettrons pour les alcools l'*ionisation acide*, et pour les acides l'ionisation par ouverture de la double liaison CO. Il s'ensuit une addition dictée par les signes de charges :



Le résultat est un hydrate dont l'existence transitoire n'est en contradiction avec aucune propriété connue, et dont l'instabilité est un fait bien classique. Ce mécanisme est parfaitement réversible dans toutes ses parties, et peut servir également à représenter la saponification.

Nous ferons remarquer, bien qu'il soit difficile de porter des jugements sur des ionisations de nature différente, que, des deux ionisations des alcools, c'est *l'ionisation acide qui est la plus fréquente, donc la plus facile.*

4° *Réactions qui font appel aux deux ionisations.*

Le type est la formation des éthers oxydes :



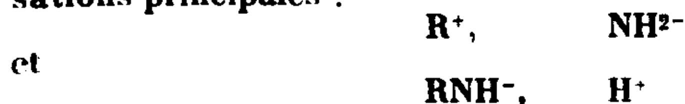
Cette réaction est difficile, comme le sont les réactions où intervient l'ionisation R^+, OH^-; il faudra pour l'effectuer faire intervenir des agents capables d'exciter cette ionisation, tels les acides minéraux, ou des catalyseurs. Le phénomène est bien plus facile à réaliser pour les alcools allyliques chez lesquels l'oxhydrile présente une mobilité notable.

En ce qui concerne les alcools tertiaires, l'oxhydrile est assez mobile, mais l'hydrogène acide est à peine plus mobile que l'hydrogène porté par les carbones voisins, aussi on obtient facilement la déshydratation éthylénique lorsqu'on cherche à faire des éthers oxydes.

Conclusion. — Il est aisé de se rendre compte de la cohérence de cet exposé qui résume en peu de mots l'essentiel des propriétés des alcools, et met en évidence d'un seul coup les physionomies relatives des trois classes d'alcools.

Mais il y a plus; pour étudier les phénols, il n'y aura pas un mot à changer. Ils sont caractérisés par une grande mobilité de l'hydrogène acide, marchant de pair avec une très faible mobilité de l'oxhydrile.

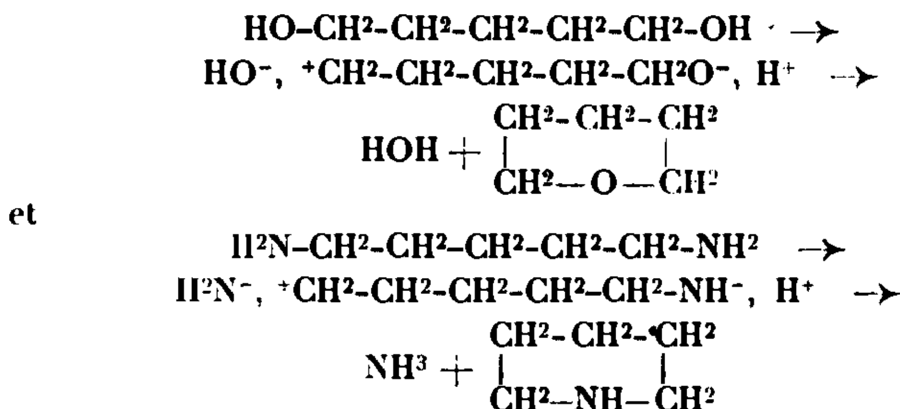
Nous pouvons généraliser, et refaire pour les amines ce que nous avons fait pour les alcools. Les amines primaires ont deux ionisations principales :



la dissymétrie étant moins grande entre C et N qu'entre C et O, il

s'ensuit que la première iouisation est encore moins facile que chez les alcools.

Elle est néanmoins possible, et nous montrerons par ce seul exemple l'identité des mécanismes de réaction :



Les amines secondaires se comportent comme les amines primaires par la mobilité de l'hydrogène fixé à N, quant aux amines tertiaires, elles manifestent l'inertie chimique des [éthers oxydes, avec lesquels elles présentent au sens de l'ionisation une grande analogie.

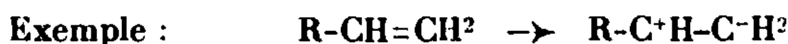
Il nous semble, à ce point de vue que les théories ioniques seraient susceptibles d'apporter à l'enseignement de la Chimie organique des simplifications et des généralisations, en groupant ainsi des fonctions ordinairement traitées dans des chapitres éloignés, ce qui oblige à refaire deux fois des séries entières de réactions communes à deux groupes de corps. Ainsi, on peut grouper ensemble les propriétés de l'ion H^+ mobile lié à un atome électronégatif, ce qui comprend à la fois les principales propriétés des alcools, des cétones énolisables, des phénols, des amines primaires et secondaires, des acides, etc., il n'y aurait plus qu'à étudier pour chacune de ces fonctions les réactions différentielles qui sont en somme peu nombreuses si on reste dans le domaine du *qualitatif*.

2° *Ions multipolaires. Tautomérie. Synionie. Métaionie.*

Ions multipolaires.

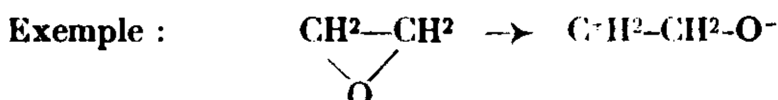
A). *Ions bipolaires à charge nulle.*

Nous avons admis, avec Lowry, que l'ionisation d'une double liaison faisait apparaître un pôle négatif sur l'un des atomes qui étaient doublement liés avant l'ionisation, un pôle positif sur l'autre :



L'ion R-C⁺H-C⁻H² est un *ion bipolaire à charge globale nulle*. Nous en connaissons d'autre espèce.

L'ion bipolaire proveuant de l'ouverture d'une chaîne fermée :



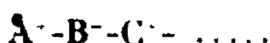
Enfin, l'ion bipolaire provenant d'une augmentatiou de valence.

Exemple $R\text{-}N{=}C^{II} \rightarrow R\text{-}N{=}\overset{+}{C}_{-}$.

Il est facile de voir qu'il n'existe pas d'autres espèces d'ions bipolaires à charge nulle, les deux pôles pouvant être situés soit sur le même atome, soit sur des atomes voisins, soit sur des atomes éloignés dans la chaîne.

B). *Induction de l'ionisation.*

Nous avons affirmé dans l'une de nos règles que les atomes successifs d'une chaîne prennent facilement des charges de signes alternés, c'est-à-dire qu'il existe des ions de la forme :



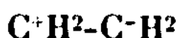
$$A^{+}\text{-}B^{-}\text{-}C^{+}\text{-} \; .....$$

Voyons comment de tels ions peuvent se produire :

1° Deux atomes voisins ont des substituants de signes naturels opposés.

Exemple : $CH^2 \mathit{Br}\text{-}CH^2 \mathit{H}$

Br tend à s'ioniser négativement, H positivement. Nous postulerons que ces deux ionisations s'entraînent réciproquement. Il ne faut pas en conclure qu'elles ne peuvent avoir lieu indépendamment l'une de l'autre, mais seulement ceci : *Lorsqu'une des fonctions est ionisée, l'autre devient de ce fait plus mobile.* C'est un fait d'expérience, dont une explication théorique semble encore prématurée. (On pourra peut-être le rattacher à l'influence β). On explique ainsi que le bromure d'éthyle qui, semble-t-il, devrait, sous l'action de la potasse conduire à l'alcool, donne dans certaines conditions de l'éthylène; en effet l'ion bipolaire :



$$C^{+}H^{2}\text{-}C^{-}H^{2}$$

résultant des ionisations simultanées de H^{+} et de Br^{-} est la forme activée de l'éthylène; l'ionisation de Br a entraîné celle de H, à moins que ce ne soit le contraire.

2° *Induction des doubles liaisons.*

a) Considérons une molécule telle que :



$$CH^{2}{=}CH\text{-}CH^{2}\text{-}Br$$

L'ionisation du brome laisserait un ion positif :



$$CH^{2}{=}CH\text{-}C^{+}H^{2}$$

mais la double liaison s'ouvre par *induction*, et l'ion positif prend, conformément à notre règle, la forme activée :

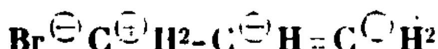


$$C^{+}H^{2}\text{-}C^{-}H\text{-}C^{+}H^{2}$$

Il n'y a là, à notre avis qu'une représentation mnémotechnique

du phénomène; nous pensons en effet que l'ouverture de la double liaison ne suit pas l'ionisation du brome, mais l'accompagne; voici comment nous interprétons les choses :

Si en présence d'un réactif donné, le brome tend à s'ioniser, il impose une *polarité induite* représentée par le schéma ci-dessous.



Or, une telle polarité induite consiste en une modification des liaisons qui rapproche la molécule de la forme ionisée vers laquelle elle tend.

Cette modification peut être suffisante pour ouvrir la double liaison dont l'ouverture est en général plus facile que celle d'une liaison C-Br.

Il se fera alors l'ion bipolaire :



mais alors, le pôle effectif C^- induit l'ionisation de la liaison C-Br en α par rapport à lui, en vertu du phénomène que nous avons admis ci-dessus. Il s'ensuit que la facilité d'ionisation du brome sera en définitive du même ordre que la facilité d'ionisation de la double liaison, par conséquent l'ionisation du brome chez le bromure d'allyle est beaucoup plus aisée que chez un bromure primaire saturé tel que C^2H^5Br. Ceci est généralisable. Toutes les fois que deux fonctions en s'ionisant simultanément tendent à former un ion multipolaire de forme compatible avec nos règles, la facilité d'ionisation de la moins mobile d'entre elles est augmentée.

Nous dirons que les fonctions s'ionisent *en résonance*, et l'effet de cette résonance est d'augmenter certainement la mobilité de la moins mobile, probablement celle des deux.

Nous reviendrons plus tard sur ce point extrêmement important pour la détermination des mobilités.

L'ouverture de la double liaison peut se faire d'une façon indépendante, et cela aura lieu en présence de réactifs spécifiques de la double liaison : HBr par exemple, qui ne saurait ioniser la liaison C-Br. La présence du brome dans la molécule aura tout au plus un effet d'orientation sur le sens de l'ouverture, et cet effet n'est pas absolu, puisque l'ouverture ne se fait pas tout à fait exclusivement dans le sens de la polarité induite.

Ce n'est que par des considérations de *décrément de la polarité induite* que l'on peut rendre compte de la dissymétrie dans l'induction réciproque des deux fonctions. Cette question ne sera traitée que plus loin quand nous aurons posé les bases de la théorie de la transmission de l'influence. (2e Mémoire.)

b) Considérons maintenant une molécule telle que :

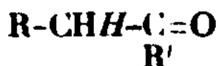


(dérivé énolique).

L'ionisation de la liaison O-Na qui est une électrovalence pure demande une énergie négligeable devant l'ionisation déjà facile

pourtant de la double laison; elle n'a donc pas besoin pour s'accomplir du concours de cette double liaison, et se fera indépendamment de son ouverture. Quant à l'induction de l'ionisation de Na par celle de la double liaison, nous n'avons aucun argument expérimental pour ou contre elle; la supposer ne nous paraît pas illogique, mais n'est d'aucun usage.

Si nous considérons au contraire une forme cétonique :



nous devons admettre que l'ionisation de l'hydrogène souligné n'est qu'une conséquence de l'ouverture de la double liaison C=O; en effet, l'hydrogène en α par rapport à une fonction cétone est plus mobile que celui d'un carbure, et cette mobilité accrue rappelle tout à fait celle de la fonction cétone.

En résumé. — L'ionisation de Br dans le bromure d'allyle donne presque toujours naissance aux ions :



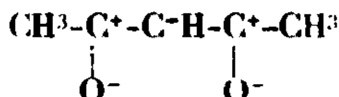
L'ionisation de la double liaison peut au contraire donner naissance à l'ion :



L'ionisation de Na dans le dérivé sodé de l'acétylacétone donne l'ion :



mais pas nécessairement la forme plus ionisée :



Au contraire, il est infiniment probable que cet ion *pentapolaire* prend naissance lors de l'ionisation de H dans :



Ces notions fondamentales nous seront utiles dans l'étude des synionies parfaites et imparfaites.

3° *Induction des liaisons conjuguées.*

Nous admettrons qu'elle se fait de telle sorte que les 4 atomes formant le système conjugué prennent des signes alternés :



A cause de la résonance des deux ionisations, la réactivité des érythréniques est un peu plus forte que celle des monoéthyléniques à même chaîne.

Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet, et renverrons le lecteur au mémoire de l'un de nous sur la question (Dérivés de semi-satu-

ration des carbures érythréniques. Charles Prévost, *Bull. Soc. chim.* [4], 1928, t. **43**, p. 996).

D'autres formes d'ionisation induite se rencontrent et peuvent être ramenés aux types ci-dessous.

4° *Induction de l'ouverture de chaînes fermées.*

Nous la citons ici pour mémoire; une application compliquée en sera faite dans la théorie des phtaléines; il nous est impossible de dire si une telle induction est réciproque, il y a sans doute des cas d'espèce dépendant des atomes intéressés, et nous manquons d'exemples.

5° Induction de l'augmentation de valence d'un atome par l'ionisation de l'atome voisin :



Les exemples d'une telle induction sont très nombreux, mais nous n'avons pas étudié la question d'assez près pour savoir dans quels cas cette induction a lieu, et s'il y a réciprocité; tout ce que nous voulons affirmer ici, c'est qu'elle peut avoir lieu, tout au moins dans le sens indiqué.

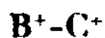
6° Induction d'une double liaison affectant non plus l'atome en α, mais l'atome ionisé lui-même :



si X s'ionise négativement, l'anion est :



l'ionisation de la double liaison ne peut se faire que dans le sens qui rend C globalement neutre, c'est-à-dire avec apparition de l'ion :



Nous ne pouvons pas nous prononcer plus précisément sur ce cas que sur le précédent; nous verrons d'ailleurs tout à l'heure qu'ils correspondent aux deux formes tautomères d'une même synionie.

Enfin il est bien entendu que les inductions de ces différents types peuvent se superposer dans une même molécule.

C) *Ions multipolaires simples.*

Nous nommons ainsi des molécules globalement neutres, ou des radicaux portant plusieurs charges localisées; la charge totale des ions est soit nulle, soit égale à ± 1. Les ions à charge nulle sont les *ions paripolaires*; les ions positifs ou négatifs à charge globale + 1 ou — 1 sont les *ions imparipolaires.*

a) *Ions bipolaires.*

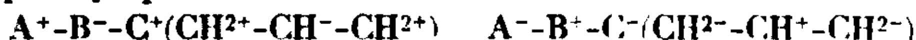
Leur charge globale est nulle, et ils sont de l'une des formes :



Nous avons indiqué leur origine.

b) Les ions tripolaires sont de deux sortes surtout, et dans chacune d'elles, on peut trouver des ions des deux signes :

Type allylique :


$A^+\text{-}B^-\text{-}C^+ (CH^{2+}\text{-}CH^-\text{-}CH^{2+})$ $A^-\text{-}B^+\text{-}C^- (CH^{2-}\text{-}CH^+\text{-}CH^{2-})$

Type cyanhydrique :


$A^+\text{-}B^{\pm}_{-}$ $(N^+{=}C^{+}_{-})$ $A^-\text{-}B^{+}_{-}$ $(N^-\text{-}C^{+}_{-})$

Il en existe d'autres qui ont beaucoup moins d'intérêt.

c) Les ions tétrapolaires les plus importants sont du type érythrène :


$A^+\text{-}B^-\text{-}C^+\text{-}D^-$ $(CH^{2+}\text{-}CH^-\text{-}CH^+\text{-}CH^{2-})$

Il en existe évidemment d'autres.

d) Les ions pentapolaires positifs sont du type *érythryle* (nom donné par l'un de nous au radical $\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$) :


$A^+\text{-}B^-\text{-}C^+\text{-}D^-\text{-}E^+$ $(CH^{2+}\text{-}CH^-\text{-}CH^+\text{-}CH^-\text{-}CH^{2+})$

Les ions négatifs du type acétylacétonyle (Lowry, *Bull. Soc. Ch.* (IV) t. **35**, 1924, p. 917.)

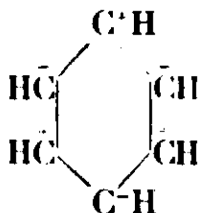

$A^-\text{-}B^+\text{-}C^-\text{-}D^+\text{-}E^-$ $(O^-\text{-}C^+(CH^3)\text{-}CH^-\text{-}C^+(CH^3)\text{-}O^-)$

On peut concevoir des ions à bien plus grand nombre de pôles. en particulier les systèmes conjugués à n doubles liaisons donnent des ions paripolaires à $2n$ pôles; l'hexatriène 1.3.5 donne un ion hexapolaire; le diphényl-1.16 hexadéca-octaène-1.3.5.7.9.11.13.15 : $C^6H^5\text{-}(CH{=}CH)^8\text{-}C^6H^5$ donne un ion hexadécapolaire au moins; si les noyaux participent à l'ionisation, on a 28 pôles.

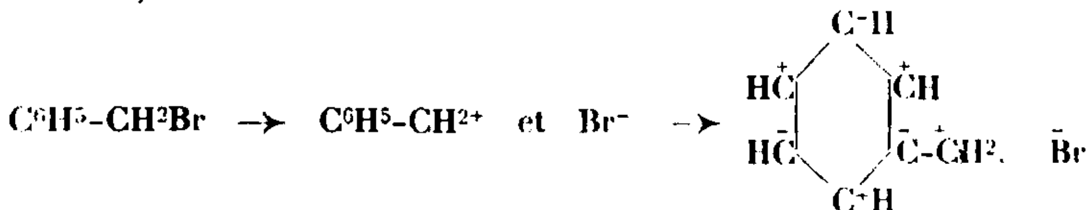
D) *Induction et résonance dans les noyaux benzéniques et hétérocycliques.*

Nous examinerons seulement le cas des noyaux benzéniques.

Sans rien préjuger de la structure de la forme de repos du benzène, nous admettrons que sa forme ionisée est :

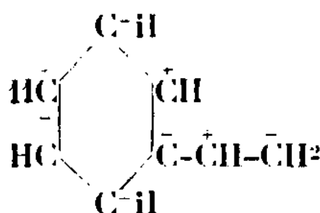


Cette ionisation multiple rend compte de la fixation de 6H, 6Cl, 6Br, $3O^3$. Mais nous ferons de plus l'hypothèse de l'ionisation du noyau en résonance avec celle d'un substituant en α sur la chaîne latérale, conformément à ce schéma :



Le carbone du noyau voisin de la chaîne latérale prend toujours le signe opposé à celui du premier atome de cette chaîne, et impose ensuite à tous les autres carbones du noyau un signe bien déterminé.

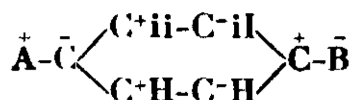
Il est entendu que l'ionisation du noyau peut être induite par des ions multipolaires; par exemple, l'ionisation du styrolène pourra être :



Nous avons choisi parmi les deux sens d'ionisation possibles celui réellement observé.

Il s'ensuit que les ions multipolaires auxquels participe l'ionisation du noyau seront comme les autres paripolaires et de charge globale nulle, ou imparipolaires, et de charge globale ± 1.

Mais il apparaîtra un autre genre d'ion paripolaire, c'est celui-ci :



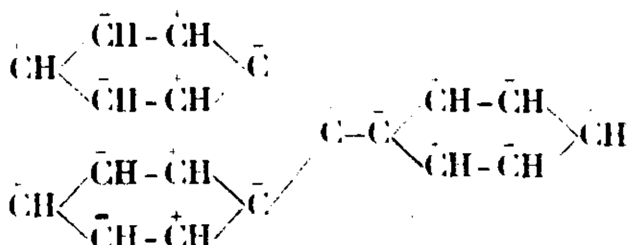
dans lequel les substituants en para portent des charges de signes opposés; il existe en ortho un ion semblable, mais pas en méta.

Nous appellerons cet ion et l'ion ortho qui lui correspond *ions quinoniques*. Ils s'obtiennent soit par coupure d'une liaison directe entre les substituants voisins du noyau situés en para ou en ortho, soit par ionisation simultanée de deux substituants de signes contraires des atomes directement liés aux carbones en ortho et para.

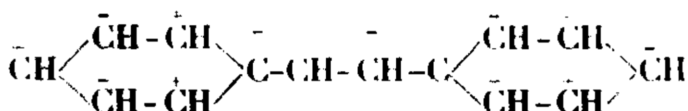
La résonance du noyau benzénique explique l'exaltation de la mobilité des substituants des atomes en α sur une chaîne latérale, quel que soit leur signe, ainsi que la facilité des ionisations qui donnent l'ion quinonique, et par conséquent les quinones.

Ajoutons que l'ionisation peut se transmettre d'un noyau benzénique à un autre, et ceci dans divers cas :

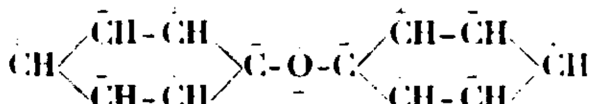
1° Les noyaux sont deux (ou trois) substituants d'un même atome, lequel porte encore un substituant ionisable (triphénylcarbinol par exemple). L'ionisation de ce substituant pourra induire les trois noyaux, et cette résonance suffit à expliquer la grande facilité d'ionisation de l'oxhydrile du triphénylcarbinol. L'ion triphénylcarbinyle est :



L'ionisation peut également passer d'un noyau sur un autre s'ils sont liés par une chaîne entièrement ionisable (cas du stylibène dont l'ionisation est :



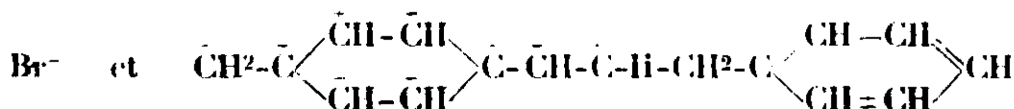
ou s'ils sont liés par un atome à valence incomplète (oxyde de phényle) :



Mais il suffit d'un atome à valence complète, donc non ionisable pour arrêter complètement l'induction ; ainsi dans un corps tel que :



le CH^2 non ionisable arrêtera l'ionisation, et l'activation du brome donnera :



Au sujet de l'induction de l'ionisation du noyau par celle des chaînes latérales, on peut appliquer les mêmes remarques que pour l'ionisation des doubles liaisons; on ne peut affirmer qu'il y a induction que si la liaison dont la rupture entraîne l'ionisation du noyau n'est pas très mobile; il se peut que l'ionisation de Na dans le phénol sodé, par exemple, se fasse indépendamment de celle du noyau.

Tautomérie.

1° *Principe de substitution.*

C'est le principe qu'on admet implicitement quand on établit la formule d'un corps par ses antécédents, ou par filiation; nous l'énoncerons ainsi :

Lorsqu'une réaction de double décomposition remplace dans une molécule M (ou RX) un substituant X par un substituant Y, le substituant nouveau Y occupe dans la nouvelle molécule M' la place même *qu'occupait X dans M, et a par conséquent pour formule RY.*

Ce principe est évidemment vrai, si l'on admet la théorie atomique, et si l'on est certain d'une part que la réaction se réduit *dans son mécanisme* à une double décomposition, d'autre part que *le radical R est un radical saturé* au triple point de vue que nous avons défini. (Pas de double liaison, pas de chaîne fermée, pas d'atome à valence maxima non satisfaite.)

L'essor rapide de la Chimie organique est dû en bonne part à la fécondité du principe de substitution appliqué aux molécules saturées (les réactions qui ne se ramènent pas uniquement à une

double décomposition sont en effet peu nombreuses). Presque tous les errements de la Chimie organique sont imputables à l'application abusive du principe de substitution aux molécules non saturées.

Nous examinerons successivement les deux cas où le principe de substitution *peut* être en défaut c'est-à-dire :

a) Lorsque la molécule n'est pas saturée.

b) Lorsque la réaction n'est évidemment pas une double décomposition ordinaire.

2° *Tautomérie.* On dit qu'il y a tautomérie lorsque le principe de substitution est en défaut; c'est pour nous une définition. Toutefois il est bon de distinguer le cas de la molécule non saturée (*tautomérie synionique*) et celui de la réaction complexe (*tautomérie métaionique*). Le terme « tautomérie » n'ayant été appliqué jusqu'ici qu'au premier cas, nous désignerons par tautomérie (sans qualificatif) la tautomérie synionique, réservant à la seconde le nom de métaionie, afin de ne pas changer profondément le sens d'un mot consacré par l'usage; mais il est bon de remarquer que la plupart des résultats relatifs à la tautomérie peuvent être étendus à la métaionie; il ne nous semble pas par exemple qu'il y ait de différence au point de vue énergétique.

I. *Etude de la tautomérie.* — Tautomérie est le terme générique qui englobe l'ensemble des phénomènes synioniques; nous confondrons les deux mots quand nous aurons défini et expliqué le terme *synionie.* Mais il est bon, dès l'abord d'énumérer les diverses manifestations de la tautomérie.

a) Il peut arriver qu'un substituant passe réversiblement ou non d'une position de la molécule à une autre position; nous désignerons ce passage par *transposition* du substituant.

La transposition peut être regardée comme une double décomposition particulière dans laquelle le substituant final est identique au substituant initial.

Si la transposition est réversible dans des conditions physiques définies, il se fera un équilibre entre deux (ou plusieurs) formes ayant des formules de constitution différentes. On dit alors qu'il y a *desmotropie*, et le mélange des constituants en équilibre porte le nom d'*allélotrope.*

Si la transposition est irréversible, à la température à laquelle elle s'opère, une seule forme est stable; la forme *labile* est le plus souvent métastable à des températures moins élevées, en tout cas, à la température considérée elle ne peut avoir qu'une existence éphémère. On dit que la forme labile est la *pseudoforme* de la forme stable, et le phénomène porte le nom de *pseudomérie.*

On voit que la pseudomérie peut être considérée comme un cas limite de la desmotropie, celui dans lequel un des composants de l'allélotrope fait complètement défaut. On peut avoir des pseudoméries parfaites dans le cas où l'une des formes est solide, l'autre liquide; nous n'osons affirmer qu'il en existe lorsque les deux formes sont liquides; en tout cas on connaît des pseudoméries sinon parfaites, du moins très approchées dans le cas de deux isomères liquides.

b) Il peut se faire qu'il existe des couples d'isomères, ne présentant à une température donnée aucune tendance à s'isomériser l'un en l'autre, du moins de manière sensible, mais susceptibles de le faire à une température plus élevée. Ces couples sont dits *mésomères*. Les mésomères sont donc à un état métastable : tous deux, ou tout au moins l'un d'eux suivant que l'équilibre vrai correspondrait à une desmotropie ou à une pseudomérie. Il serait difficile de distinguer des mésomères d'isomères ordinaires; c'est impossible d'après la définition que nous avons donnée toutes les fois que la température de desmotropie est plus élevée que la température de décomposition de l'un d'eux, nous avons heureusement un autre critère qui est le suivant : *l'un au moins de deux mésomères donne une réaction anormale quand on lui oppose un réactif susceptible d'ioniser le substituant dont la place les différencie.*

c) Nous dirons qu'une *réaction est anormale* quand elle conduit à un dérivé qui serait normalement attendu avec une pseudoforme, ou avec un isomère du réactif (qui est dans ce dernier cas son *mésomère*).

Remarque I. — Dans le cas de la desmotropie, lorsque la réaction conduit à un seul dérivé correspondant normalement à l'un des constituants de l'allélotrope, il est toujours difficile de dire si c'est ce constituant qui agit seul et est régénéré par le jeu de l'équilibre, ou s'ils agissent tous deux. Ou peut l'affirmer dans un seul cas, celui où la réaction n'intéresse pas le substituant dont la migration cause la desmotropie, mais une autre position de la molécule. Si la réaction intéresse précisément ce substituant, seule une étude cinétique précise de la réaction peut, dans certains cas, permettre des conclusions.

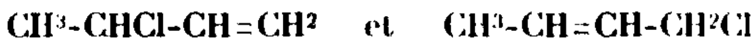
Remarque II. — Les produits d'une réaction anormale ayant le même type de constitution que ceux dont on est parti, seront aussi tautomères, c'est-à-dire mésomères, desmotropes ou pseudomères; nous dirons qu'une réaction a une *évolution multiple* si elle conduit à un mélange de mésomères. Si l'on est parti d'une forme mésomère, la réaction est dite *partiellement anormale*: on peut garder cette expression si l'on est parti de la forme stable d'une pseudomérie, mais il est bien difficile de conclure lorsqu'on part d'un allélotrope; seule l'étude cinétique peut ici renseigner.

II. Donnons quelques exemples choisis parmi les plus simples :



$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH$$

sont mésomères à la température ordinaire, desmotropes vers 360°.



$$CH^3\text{-}CHCl\text{-}CH{=}CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Cl$$

sont mésomères à la température ordinaire, desmotropes vers 150°.



$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$$

ne sont mésomères qu'à très basse température; à la température ordinaire, il y a pseudomérie approchée, la seconde étant la forme stable.

La fixation de 2Cl sur la double liaison des alcools peut servir à un dosage de leur mélange (si toutefois on sait séparer les dichlorhydrines obtenues qui étant saturées ne sont plus tautomères). Si les alcools étaient non pas mésomères, mais desmotropes, la méthode pourrait s'appliquer aussi, puisque l'ouverture de la double liaison n'intéresse pas obligatoirement l'ionisation de OH qui, par sa place, les différencie.

Au contraire le remplacement de OH par Br sous l'influence de PBr^3 ne peut servir à doser ce mélange; en effet, les deux alcools ou leur mélange en proportions quelconques conduisent toujours au bromure primaire à peu près exclusivement. La réaction, totalement anormale sur l'alcool secondaire, *paraît* normale sur l'alcool primaire; le passage aux chlorures est au contraire partiellement anormal avec les deux mésomères: nous verrons, en effet, que l'on obtient quel que soit le point de départ une proportion toujours la même de chacun des deux chlorures.

La saponification du bromure primaire, qui conduit à un mélange des deux alcools est une réaction partiellement anormale sur la forme stable d'une pseudomérie.

Quant à la réaction d'un allélotrope, nous n'en trouvons pas dans cette série très simple; il suffit de substituer le premier carbone par un atome de brome pour que la pseudomérie du bromure se change en une desmotropie :


$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH^2$ et $CH^2Br\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$

sont desmotropes au-dessus de 48°; à 100° l'allélotrope réagit sur l'eau en donnant un mélange des deux glycols correspondants qui sont mésomères, sans que l'on puisse attribuer aucune filiation entre chacun des constituants de l'allélotrope et le glycol correspondant.

La théorie ionique de la tautomérie (synionie) va donner une interprétation très simple de tous ces faits.

Synionie.

1° *Loi fondamentale. — Toute molécule possédant une non saturation peut donner lieu à des phénomènes de tautomérie.*

Nous allons le démontrer sur l'un des exemples ci-dessus.

Considérons l'alcool non saturé :


$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2$

et opposons-lui un réactif susceptible d'ioniser OH et de le remplacer par Br (PBr^3 par exemple).

L'ionisation de OH laisse un anion qui est non pas unipolaire comme s'il s'agissait d'une *molécule saturée*, mais *multipolaire*. C'est, en effet, dans cet exemple l'ion tripolaire allylique :


$CH^3\text{-}C^+H\text{-}C^-H\text{-}C^+H^2$

L'ion Br^- qui doit remplacer l'ion OH^- a sur cet ion non pas une

seule place *comme c'est nécessaire pour que le principe de substitution s'applique*, mais deux places ; il peut, en effet, neutraliser le pôle positif secondaire, et dans ce cas la double liaison se rétablira entre les carbones 3 et 4, la réaction paraîtra normale ; il peut aussi neutraliser le pôle positif primaire, il s'établit alors une nouvelle double liaison entre les carbones 2 et 3 par neutralisation réciproque des charges, et la réaction paraîtra anormale ; on peut aussi supposer que l'ion Br sature en partie les deux pôles, il se fera alors deux bromures isomères, et la réaction sera partiellement anormale.

L'expérience nous a montré qu'il se faisait exclusivement le bromure primaire ; la réaction est donc totalement anormale.

Si nous étbérifions le même alcool par HCl, l'ion Cl^-, moins exclusif que l'ion Br^- se fixe à peu près à égalité sur les deux pôles positifs, et il se fait des quantités sensiblement équivalentes de chlorure primaire et de chlorure secondaire ; la réaction est partiellement anormale ; on dit aussi qu'elle suit une *double évolution*.

Ceci est absolument général. Lorsque la molécule présente une non saturation quelconque, l'ionisation d'un substituant ne laisse pas forcément un ion unipolaire, mais peut laisser également un ion imparipolaire à $2n+1$ pôles, n étant le nombre des non saturations. Il s'ensuit qu'il y a sur cet ion $n+1$ pôles de même signe que celui qu'a quitté l'ancien substituant, donc $n+1$ places pour le nouveau. A chacune de ces fixations correspondra un produit de réaction au minimum ; il y a donc toujours possibilité de $n+1$ produits de réaction au moins. Ce nombre peut être augmenté si la neutralisation de certains pôles permet plusieurs réarrangements des liaisons par neutralisation de l'ion paripolaire résultant. Il peut être diminué si l'ionisation en résonance de certaines non saturations n'a pas lieu ; et aussi lorsque des symétries viennent rendre identiques deux ou plusieurs des produits possibles de la réaction ; c'est ainsi que les dérivés du cyclohexane se conduisent *presque* toujours normalement, parce que la non saturation constituée par la chaîne fermée est très stable ; le bromure d'allyle agit aussi normalement, parce que l'ion tripolaire allylique :



est symétrique.

Si l'on suppose que le nouveau substituant s'ionise à son tour dans chacun des produits d'une réaction, on constate que tous ces produits conduisent à un ion commun, l'ion imparipolaire qui leur a donné naissance. *Ils ont donc en commun un ion*, et c'est pourquoi nous les appelons *isomères synioniques*.

Nous donnons à leur isomérie le nom de *Synionie*.

Nous remarquerons que les produits d'une réactiou synionique s'ils sont synioniques entre eux le sont aussi avec les réactifs dont ils dérivent ; nous dirons que les chlorures :



sont des *isomères synioniques*.



$CH^3-CHOH-CH{=}CH^2$ et $CH^3-CH{=}CH-CH^2Br$

sont des *dérivés synioniques*.

2° *Synionies parfaites et synionies imparfaites.* — Nous avons dit que toute molécule possédant une non saturation *pouvait* présenter des phénomènes de tautomérie. Nous dirons qu'il y a *synionie parfaite* si la molécule *doit* présenter ces phénomènes; ceci a lieu lorsque l'ionisation du substituant mobile *entraîne forcément* celle de la non saturation. Nous ne pouvons affirmer qu'il existe des synionies parfaites; toutefois la synionie allylique, c'est-à-dire celle où nous avons choisi nos exemples, semble l'être.

Il y a, au contraire, *synionie imparfaite* lorsque, *suivant le réactif ou suivant celui des mésomères que l'on choisit*, la réaction se fait par un *ion unipolaire* ou par un *ion multipolaire*: un cas simple est celui des dérivés nitrés. Si en l'effet l'ionisation de H dans $R^2-CH-NO{=}O$ donne bien l'ion tripolaire $R^2-C^--N^+(O)-O^-$, nécessaire pour conduire au dérivé sodé $R^2-C{=}NO-O-Na$, ce dérivé peut s'ioniser sans ouverture de la double liaison; en effet, sous l'action des acides, on obtient transitoirement la pseudoforme $R^2-C{=}NO-OH$; celle-ci se transforme ensuite spontanément en le dérivé nitré qui est la forme stable. Cette transformation se fait par l'intermédiaire de l'ion tripolaire ci-dessus, et elle est pratiquement irréversible; il s'ensuit que l'ion tripolaire n'apparaît pas dans l'action des acides sur le dérivé sodé, sinon, on obtiendrait d'emblée la forme stable et non la pseudoforme. La plupart des synionies sont imparfaites.

3° *Lois de la synionie parfaite.* — Ces lois ont été déduites de l'existence des ions imparipolaires, en supposant que la nature de l'isomérie des couples résultant de la neutralisation des divers pôles de cet ion par un ion donné dépend des mobilités absolues et relatives de cet ion aux diverses positions; *elles sont donc théoriques.*

a) Les isomères synioniques sont selon le cas mésomères ou desmotropes (la pseudomérie étant un cas limite de la desmotropie). La mésomérie correspond à de faibles mobilités de l'ion antagoniste aux diverses places qu'il peut occuper sur l'ion multipolaire. La desmotropie correspond à des mobilités plus grandes, mais comparables entre elles; la pseudomérie correspond à des mobilités fortes, mais dont l'une est beaucoup plus forte que l'autre c'est celle de l'ion antagoniste dans la pseudoforme.

b) Mésomérie et desmotropie ne sont définies que dans des conditions physiques données; toute modification de celles-ci dans le sens qui augmente les mobilités (augmentation de température, catalyse, dissolution, etc.) fait évoluer la mésomérie vers la desmotropie.

c) Les résultats d'une double décomposition ne dépendent, dans des conditions comparables, que de la nature de l'ion imparipolaire et de celle du nouvel ion antagoniste; ils ne dépendent ni de l'ancien ion antagoniste, ni de sa position dans la molécule primitive;

C'est ainsi que deux mésomères conduisent aux mêmes résultats dans toute réaction faisant intervenir l'ion commun; les réactions sont donc anormales pour l'un au moins d'entre eux, ou partiellement anormales pour tous deux; un certain mélange des isomères peut paraître agir normalement; ce cas se présente s'ils sont pris dans un rapport égal à celui dans lequel on trouve les mésomères nouveaux, mais ce n'est qu'en apparence que la réaction est normale; même dans ce cas, chacun des mésomères initiaux contribue à la formation des deux nouveaux mésomères.

Ces lois qui ne s'appliquent rigoureusement qu'à la synionie parfaite se trouvent bien vérifiées sur les couples synioniques que nous avons pris pour exemples (dérivés de l'alcool crotylique et dérivés du méthylvinylcarbinol).

Nous avons vu, en effet, qu'il existe des exemples bien nets de couples présentant chacune des formes de la tautomérie; nous avons vu que des mésomères à la température ordinaire deviennent desmotropes à température plus élevée, et que des mésomères (les alcools) donnent les mêmes réactions. En ce qui concerne l'éthérification par les hydracides, la réaction est pour HBr normale en apparence sur l'alcool primaire, et totalement anormale pour l'alcool secondaire; pour HCl elle est partiellement anormale pour chacun d'eux et donne des quantités comparables des deux chlorures; si les alcools avaient été pris en quantités comparables, on ne se serait pas aperçu de l'anomalie de la réaction. Citons encore que l'action de l'acide trichloracétique (qui éthérifie à la manière des acides forts, c'est-à-dire en ionisant l'oxhydrile des alcools) sur l'un ou l'autre des alcools, et l'action du trichloracétate de potassium sur le bromure de crotyle donnent toutes trois un mélange de trichloracétines mésomères, et de même composition centésimale ce qui démontre que le résultat ne dépend que des ions en présence, ici l'ion tripolaire CH^3-CH^+-CH^--CH^{2+}, et CCl^3COO^-, et non de la nature du mésomère (alcool primaire ou alcool secondaire) ni de celle de l'ion antagoniste initial (OH ou Br).

d) Une autre loi moins absolue que celle-ci et moins bien vérifiée expérimentalement est celle-ci : *Il y a continuité entre la courbe de desmotropie et la courbe de mésomérie.*

Faisons un diagramme en 0/0 dans lequel nous représenterons en abscisse les pourcentages de chacun des desmotropes dans l'allélotrope, et en ordonnée les températures; nous pourrons tracer ainsi une courbe continue, dite *courbe de desmotropie*, et qui est la courbe d'équilibre des desmotropes.

Cette courbe s'arrête du côté des températures élevées eu un point assez bien défini qui est la température de décomposition de la forme la moins stable; elle s'arrête également du côté des basses températures en un point très mal défini qui correspond à une température trop basse pour que les transformations réciproques se fassent à une vitesse sensible.

D'autre part, on peut créer les corps isomères par des réactions synioniques faites à des températures pour lesquelles on se trouve dans le domaine de la desmotropie; il est évident alors que l'on obtient l'allélotrope à la température considérée, et dans les condi-

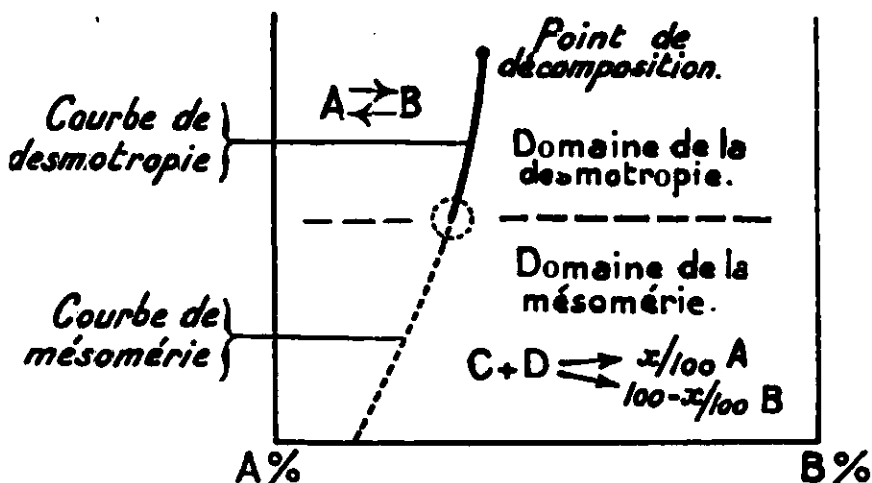


Fig. 2.

tions de milieu réalisées; en effet, si on arrivait à un mélange différent de l'allélotrope, il y aurait isomérisation partielle, et retour à la composition de l'allélotrope.

Ce que nous voulons montrer, et c'est l'intérêt de cette dernière loi, c'est que les deux isomères prennent précisément naissance dans les proportions correspondant à la composition de l'allélotrope. Il nous est impossible de le démontrer directement, c'est pourquoi nous avons recours à un artifice.

Effectuons des réactions synioniques à des températures correspondant à la mésomérie des produits résultants; nous pouvons représenter pour chaque température la composition du mélange mésomère par un point, et le lieu de ces points sera une courbe dite *courbe de mésomérie*.

Elle représentera l'équilibre statistique de répartition de l'ion antagoniste nouveau sur chacun des deux pôles de l'ion tripolaire.

Si donc, ainsi que nous le postulons, les courbes de mésomérie et de desmotropie se prolongent exactement, il est infiniment probable qu'un mélange de desmotropes prend naissance dans une réaction synionique dans les proportions mêmes qui correspondent à l'allélotrope (il s'agit bien entendu de l'allélotrope dans un milieu identique au milieu réactionnel, condition difficile à réaliser).

Nous avons de moins bonnes vérifications expérimentales de cette dernière loi. Nous avons pu vérifier que le rapport chlorure primaire : chlorure secondaire dans l'éthérification des alcools éthyléniques pris pour exemples diminue lorsque l'on augmente la température d'éthérification. Il est encore supérieur au rapport trouvé pour l'allélotrope à 175°, dosé par une méthode de trempe, lequel est encore supérieur au rapport trouvé pour l'allélotrope à 225°, mais les divergences sont à peine supérieures à l'erreur sur l'évaluation de ces rapports; on trouve, en effet, pour tous les mélanges dosés des quantités très sensiblement égales des deux chlorures.

4° *Exemples de synionies parfaites.* — Il nous semble nécessaire pour qu'une synionie ait des chances d'être parfaite que l'ion tripolaire ait un squelette symétrique; nous éliminons ainsi toutes

les synionies sauf celles du type allylique (ion tripolaire $A^+-B^--C^+$) et parmi ces dernières toutes celles dans lesquelles A et C sont des atomes différents. Les questions de valence nous obligent à envisager seulement 4 types possibles qui sont le type allylique proprement dit : squelette C–C–C; le type N–C–N, le type C–N–C et le type diazoamino : N–N–N. Il semble qu'il y en aurait un quatrième le type acide carboxylé O–C–O, mais il ne conduit qu'à des ions tripolaires symétriques, et ne donne pas lieu à des tautoméries.

En dehors du type allylique proprement dit dans lequel nous avons choisi la plupart de nos exemples, nous retiendrons simplement le type diazoamino. Deux isomères synioniques sont, par exemple :


$$R\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}R'$$

et


$$R\text{-}C^6H^4\text{-}NH\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}R'$$

l'ion tripolaire commun que laisse l'ionisation de H^+ est :


$$R\text{-}C^6H^4\text{-}N^-\text{-}N^+\text{-}N^-\text{-}C^6H^4\text{-}R'$$

qui peut d'ailleurs prendre une ionisation plus complexe si les noyaux entrent en résonance.

La mobilité de H lié à l'azote est assez forte pour que l'isomérie soit toujours une desmotropie, et sans doute une pseudomérie, l'hydrogène n'étant stable que sur celui des N qui lui confère la moindre mobilité.

On explique ainsi que l'on obtient finalemenl le même amidoazo que l'on parte de :


$$R\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}NOH \quad \text{et de} \quad NH^2\text{-}C^6H^4\text{-}R'$$

ou de


$$R\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2 \quad \text{et de} \quad HO\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}R'$$

Dans les deux cas, on arrive soit directement, soit après transposition de H à un même diazoamino, le stable, et c'est celui-ci qui subit la transposition semibenzidinique.

Application. Mécanisme de l'éthérification par l'acide acétique.

Soient A et A' les deux constituants mésomères d'un couple synionique. A et A' diffèrent par la place du substituant X. Si nous remplaçons, dans une double composition X par Y, nous pouvons écrire un nouveau couple d'isomères B, B', tel que A et B d'une part, A' etB' d'autre part se correspondent. Les lois de la synionie parfaite nous disent que, partant soit de A seul, soit de A' seul, soit d'un mélange des deux proportions quelconques, nous devons arriver soit à B seul dans tous les cas, soit à B' seul dans tous les cas, soit à un mélange de B et de B' dont la composition est indépendante du point de départ. Donc, toutes les fois qu'une double décomposition donnera avec A et A' des résultats différents, nous devrons conclure que nous ne sommes pas en présence d'une synionie parfaite, c'est-à-dire que ce n'est pas l'ion tripolaire commun qui intervient dans la réaction. C'est, par exemple le cas si A conduit exclusivement à B, A' à B'.

Si X et Y sont constitués par un seul atome, ou ne contiennent que des atomes différents, la seule explication qui demeure possible est celle-ci : la réaction se fait par une ionisation partielle, sans l'ouverture de la double liaison. Mais si X et Y sont polyatomiques, et sont liés à l'ion commun par un même atome, nous avons à choisir entre l'hypothèse de l'ionisation partielle, et celle d'une coupure faite non entre X et Y et l'ion commun, mais au delà de l'atome commun à X et à Y, ce dernier ne quittant pas sur l'ion tripolaire sa place primitive.

Ainsi, les alcools :



$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH$$

s'éthérifient tous deux normalement par l'acide acétique, c'est-à-dire conduisent respectivement aux acétines :



$$CH^3\text{-}CH(OCOCH^3)\text{-}CH{=}CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}OCOCH^3$$

Donc, l'ion tripolaire :



$$CH^3\text{-}CH^+\text{-}CH^-\text{-}CH^{2+}$$

n'intervient pas dans l'éthérification.

Or, ici, il nous est très difficile d'admettre que l'éthérification se fait par les ions $CH^3\text{-}CH^+\text{-}CH{=}CH^2$ et $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^{2+}$, car des réactions bien plus aisées que l'éthérification empruntent déjà l'ion tripolaire.

Ce que nous avons appelé X, c'est ici l'ion OH, Y, c'est $OCOCH^3$, liés à l'ion tripolaire par l'atome commun O. Le seul mécanisme qui reste vraisemblable, c'est la coupure entre O et H ; ainsi, l'éthérification ne remplace pas OH par $OCOCH^3$; elle remplace H par $COCH^3$. Dès lors, H et $COCH^3$ permutent sur les ions :



$$CH^3\text{-}CHO^-CH{=}CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}O^-$$

qui ne sont ni identiques, ni multipolaires. Chacune des réactions présentera donc une évolution normale.

Si nous considérons d'autre part que les alcools α-éthyléniques sont de tous les alcools ceux qui ont l'oxhydrile le plus mobile, il devient à peu près certain que les autres alcools ne s'éthérifient pas non plus par ionisation de leur oxhydrile, et que dans tous les cas l'éthérification par les acides organiques faibles fait intervenir l'ionisation acide des alcools :



$$R.OH + R'COO\text{-}H \rightleftarrows H.OH + R'CO\text{-}OR$$

Comme nous l'avons fait remarquer déjà, il paraît plus vraisemblable de considérer cette coupure comme la dissociation d'un composé d'addition préalable que comme une double décomposition du premier ordre.

Ce que la synionie indique formellement, c'est que l'équation :



$$R.OH + R'COO.H \rightleftarrows H.OH + R'COO.R$$

ne représente pas correctement le phénomène d'éthérification.

Cet exemple n'est pas le seul cas d'ambiguité que nos théories permettent de trancher; toutes les réactions entre oxhydriles avec perte d'une molécule d'eau peuvent être étudiées de la même manière; en particulier l'action sur les oxhydriles organiques des acides oxygénés minéraux faibles.

5° *Exemples de synionies imparfaites.* — Elles peuvent correspondre au type allylique ou au type cyanhydrique. Celles du type allylique que nous appellerons *synionies de première espèce* admettent pour l'ion tripolaire les squelettes suivants :



Il n'y en a pas d'autres.

Au premier type se rattache la synionie énol-cétone : R^2-C=CR-OH et R^2-CH-C(R)=O.

Au second se rattache la tautomérie imine-amine vinylique.

Au troisième la pseudomérie des dérivés nitrés, et la tautomérie des oximes et des nitroso.

Au quatrième se rattache la transposition des diazocarbures en phénylhydrazones.

Au cinquième se rattache la transposition des amines primaires nitrosées sur N en diazos (bonne interprétation de la formation des diazos).

A la sixième, enfin, se rattachent les tautoméries des dérivés cyaniques et isocyaniques, ainsi que la tautomérie des amides primaires et secondaires.

Nous avons montré que la synionie des dérivés nitrés était imparfaite, il en est de même des autres; on le montre de la même façon pour la synionie énol-cétone.

6° *Synionies de seconde espèce ou du type cyanhydrique.* — Nous les considérons comme imparfaites; l'ion commun est de la forme :



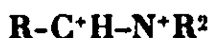
les formes tautomères sont :



Nous pouvons citer un seul type correspondant à ce squelette simple, encore n'avons-nous observé cette synionie que liée à d'autres ; aussi l'exemple que nous donnons est schématique : Synionie de :



Le premier corps est une amine α-bromée, le second est un sel d'iminium, l'ion commun est (avec Br^-).



La forme activée des aldéhydes R-$\overset{+}{C}$-OH dérive également de la forme ordinaire R-CH=O par une synionie du même genre; elle interprète bien l'autooxydation des aldéhydes.

Un type légèrement modifié de cette tautomérie est celui dans lequel les deux formes sont ;



$$X\text{-}A{=}B'' \quad \text{et} \quad A{\equiv}B\text{-}X$$

qui est le type carbylamine nitrile, c'est-à-dire le type cyanhydrique proprement dit :



$$R\text{-}N{=}C'' \quad \text{et} \quad N{\equiv}C\text{-}R$$

quant à l'ion commun, ce peut être :



$$N^{-}{=}C^{+}_{-} \quad \text{ou} \quad N^{+}_{-}\text{-}C''^{+}$$

cela ne change rien à nos raisonnements. Discuter entre la constitution vraie de cet ion, c'est rouvrir une controverse oiseuse : la « triple liaison » est-elle vraiment une triple liaison ou bien une simple liaison entre atomes ayant leur valence ordinaire diminuée de 2 unités ?

En dehors du type nitrile-carbylamine, se rattache à ce genre de tautomérie celle des diazos et des sels de diazonium; les formes sont :



$$(C^6H^5\text{-}N^{+}{\equiv}N),\ Br^{-} \quad \text{et} \quad C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}OH$$

l'ion commun étant :



$$C^6H^5\text{-}N^{+}_{-}{=}N^{+}$$

Il s'ensuit que les oxhydrates de diazos présentent une double synionie, l'une de première espèce, l'autre de seconde espèce.

Le passage du dérivé nitrosé d'amine primaire au sel de diazonium correspondrait aux deux isomérisations suivantes :



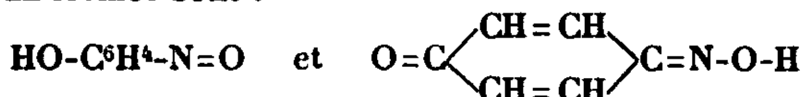
$$C^6H^5\text{-}NH\text{-}N{=}O \rightarrow C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}OH \rightarrow (C^6H^5\text{-}N{\equiv}N)^{+},\ Br^{-}$$

7° *Synionies de troisième espèce.* — Nous ne les citons ici que pour mémoire, n'ayant pas d'exemples simples; liées aux autres synionies, elles nous permettront d'interpréter la tautomérie des colorants dérivés de l'anhydride phtalique; l'ion multipolaire est ici donné pour l'ouverture d'une chaîne fermée lactonique en résonance avec une ionisation.

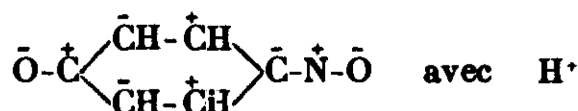
Disons aussi quelques mots de la *synionie quinonique.*

Elle se traiterait tout comme les autres; contentons-nous d'un exemple simple, la tautomérie des paranitrosophénols et des quinonoximes.

Les deux formes sont :



l'ion commun est :



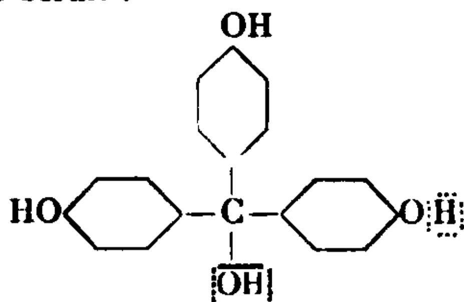
La combinaison des diverses synionies va nous donner une inter-

prétation ionique extrêmement simple de la tautomérie des colorants.

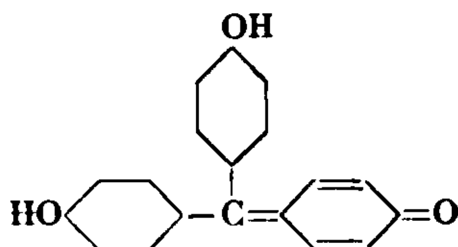
8° *Tautomérie des colorants.* — Nous étudierons quatre types de colorants quinoniques : les aurines, les pararosanilines, les phtaléines, les rhodamines. Pour chacun d'eux, nous donnerons seulement la formule de l'une ou l'autre forme, et l'ion quinonique commun.

Aurines :

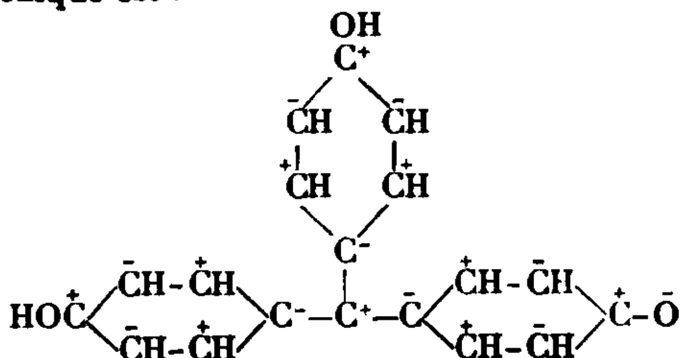
La forme incolore serait :



La forme colorée est :



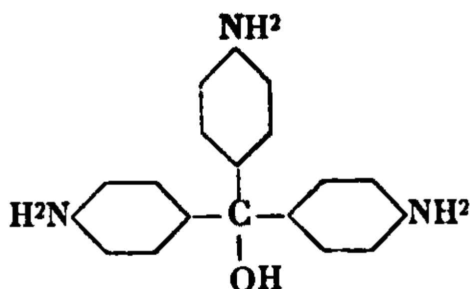
L'ion quinonique est :



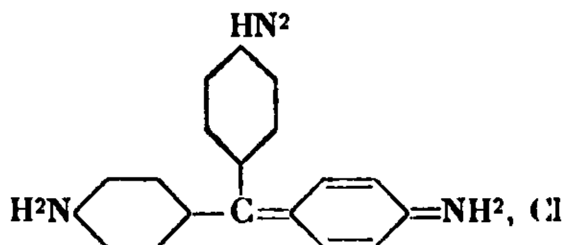
Il est créé par l'ionisation simultanée d'un H et d'un OH qui se fait en résonance avec celle de tous les noyaux.

Pararosanilines :

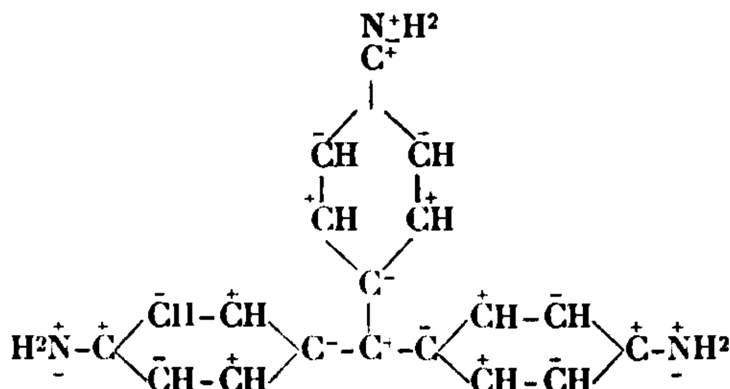
La forme incolore est l'alcool tertiaire :



La forme colorée est :



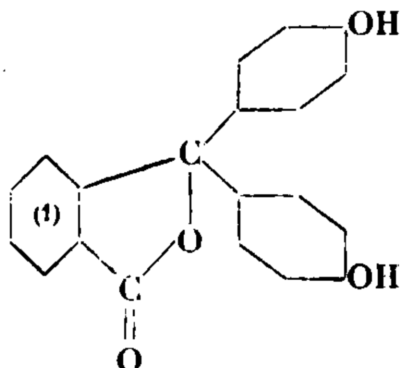
L'ion quinonique commun est :



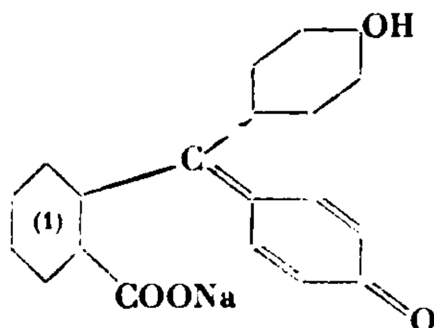
Il se forme par ionisation de l'oxhydrile sous l'influence de l'hydracide qui va salifier l'amine.

Phtaléines :

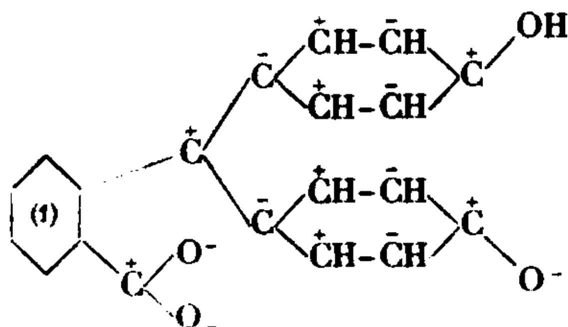
La forme incolore est :



La forme colorée est :



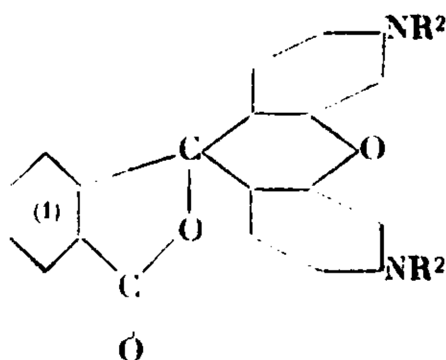
L'ion commun est :



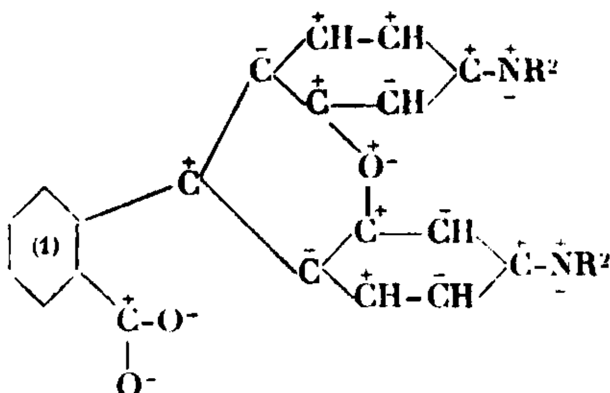
Remarquons que le noyau (1) sollicité de prendre deux ionisations inverses ne participe pas à l'ionisation ; celle-ci est provoquée par l'ionisation d'un hydrogène phénolique, donc par les bases.

Rhodamines :

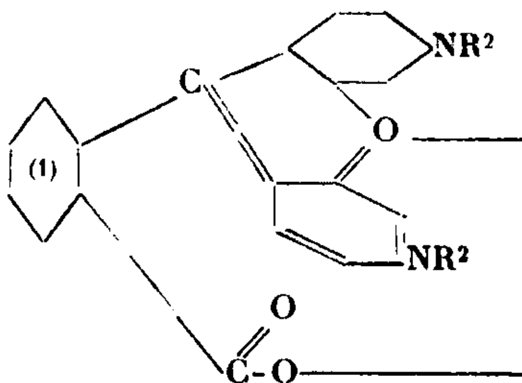
Voici la forme « incolore », en supposant qu'elle existe :



L'ionisation de la chaîne lactonique conduit à l'ion :



Elle est en bon accord avec les diverses formules proposées ; elle constitue en effet un ion paripolaire dont la forme de repos est une désactivation particulière ; on arrive par exemple à la formule orthoquinonique en neutralisant la charge de l'un des oxygènes de CO^2 par la charge de signe contraire de l'oxygène pontal, il reste un ion paripolaire plus simple dont la désactivation rationnelle conduit à la formule :



Conclusions. — La théorie de la synionie donne une interprétation très simple de tons les phénomènes de tautomérie (on peut même en étendre les conclusions à certaines tautoméries minérales) ; peut-on lui demander plus, c'est-à-dire non seulement de classer et d'expliquer, mais de prévoir ? Il est peut-être encore trop tôt pour prétendre faire des prévisions à coup sûr ; en effet, nos raisonnements et nos lois ne s'appliquent en toute rigueur qu'à la synionie parfaite, et nous ne pouvons même pas affirmer qu'il existe de telles synionies ; d'autre part, même dans le cas où nous sommes sûrs de l'intervention de l'ion multipolaire commun, il nous est nécessaire pour prévoir de connaître les mobilités relatives du nouveau substituant aux diverses places qu'il doit occuper ; cette connaissance est du ressort des théories de l'influence qui ne sont qu'à leurs balbutiements.

Réactions polysynioniques. — Nous désignerons ainsi des réactions qui font intervenir plusieurs ions multipolaires ; il est facile d'en trouver ; la plus simple est le doublement des radicaux allyle β-substitués (bromures d'allyle β-substitués et Mg), nous ne discuterons pas cette réaction dont l'étude est à peine ébauchée, on peut prévoir 3 carbures au maximum ; dans le seul cas étudié ($C^6H^5.CH{=}CH.CH^2Br$), on en a trouvé au moins 2.

Les réactions du cyanate d'argent sur les bromures d'allyle β substitués font également intervenir deux synionies ; elles n'ont pas non plus été étudiées. La réaction du cyanure d'argent sur ces mêmes bromures ferait intervenir une synionie du premier genre et une synionie du second ; elle n'a pas été étudiée non plus.

Citons enfin une réaction due à M. Favrel (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. 100, 193, 313 ; 1902) et qui fait intervenir 3 synionies ; il s'agit de l'action des sels de diazos sur les dérivés sodés des méthylènes actifs.

Le départ du radical acide sur le diazo se fait avec transposition, puisque le radical qui le remplace se soude au second azote, et non à celui en α.

Il en est de même du départ de Na du dérivé sodé, car cet atome n'est certainement pas lié à du carbone ; enfin le corps obtenu qui est un diazocarbure instable qui se transforme en hydrazone par migration synionique de H.



qui devient  $C^6H^5\text{-}NH\text{-}N{=}C(R)\text{-}CR^2$

Enfin, dans une même molécule, des isomérisations peuvent se faire par deux synionies successives ; c'est ainsi que les deux corps



$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHO$ et $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2OH$

sont tautomères ; ils n'ont pourtant, quel que soit le substituant qu'on ionise, aucun ion paripolaire à charge nulle, ni aucun ion imparipolaire commun ; mais ils possèdent en commun la forme énolique :



$CH^3\text{-}COH{=}CHOH$

à laquelle on passe facilement de l'un ou l'autre d'entre eux par une simple synionie.

Des réactions synioniques en cascades expliquent la complexité des produits obtenus par les propylènes dihalogénés et les magnésiens (Kirrmann, *Bail. Soc. chim.* [4], t. **47**, p. 834; 1930).

Métaionie.

Certaines molécules saturées ou non donneut lieu à des réactions anormales, sans qu'il soit possible de mettre en évidence dans ces réactions le rôle d'un ion multipolaire commun. Ces réactions anormales sont en général irréversibles et peuvent affecter, comme les réactions synioniques diverses formes : réaction anormale proprement, dite lorsque un nouveau substituant ne prend pas la place de l'ancien, ou transposition double de deux substituants qui permutent. De telles réactions font certainement intervenir deux substituants ; elles mettent donc en jeu un ion bipolaire que nous supposerons toujours de charge globale nulle, et qui, s'il existe des non saturations, peut prendre une forme plus activée tout en restant un ion paripolaire. N'envisageons pas cette éventualité pour le moment, et bornons-nous au cas de l'ion bipolaire. S'il agit sous la forme sous laquelle il a pris naissance, il n'y aura aucune réaction anormale ; tout au plus pourrons-nous dire que deux portions de la molécule ont été attaquées à la fois, que nous avons eu deux réactions concomitantes ; encore n'avons-nous aucun critère sûr de cette concomitance. La seule transformation de l'ion bipolaire faisant apparaître une réaction anormale, c'est l'inversion du signe de ces pôles, ou *métaionie*.

Or celle-ci ne pourra avoir lieu que si l'ionisation originale est anormale, c'est-à-dire si les deux pôles ont des signes opposés à ceux que leur donne leur tendance (ou signe naturel), ou leur polarité induite, et s'ils sont assez voisins pour avoir une interaction l'un sur l'autre ; pratiquement, nous n'avons observé que des métaionies α, c'est-à-dire dans lesquelles les pôles sont portés par des atomes directement liés entre eux.

Alors il se peut qu'un doublet d'électrons saute du pôle négatif au pôle positif, ce qui inverse les signes.

En ce qui concerne la métaionie α, il se trouve que la désactivation de l'ion bipolaire correspond précisément à la création d'une double liaison entre les atomes intéressés ; l'ionisation originale

peut être l'ionisation naturelle de la double liaison, et il n'y aura pas alors métaionie, ou bien l'ionisation contraire; il n'y aura alors métaionie que si la dissymétrie de cette double liaison est très forte.

La question se pose alors de savoir si l'on passe ou non par la forme de repos (double liaison) lorsqu'on transforme l'ionisation anormale en ionisation normale; nous ne le pensons pas et ceci en nous appuyant sur une comparaison grossière. Nous admettons en effet que deux charges opposées voisines se neutralisent habituellement comme deux conducteurs de charges opposées mis en contact, c'est-à-dire qu'il se produit dans leurs charges des oscillations d'amplitude décroissante; dans notre cas particulier, nous supposons que les électrons du doublet qui constitue le pôle négatif effectuent une série d'oscillations amorties avant de prendre leur position d'équilibre qui correspond à la forme de repos de la double liaison. Ceci est vrai lorsque l'ionisation est normale; mais si elle est anormale, les électrons soumis à un champ moyen assez fort pendant la première oscillation acquièrent une vitesse assez grande pour atteindre et même dépasser la position qui correspond à l'ionisation inverse; on passe donc directement de la forme anormalement ionisée à la forme normalement ionisée en traversant la position d'équilibre, mais sans s'y arrêter même un court instant: on ne pourra donc jamais, dans les réactions de métaionie isoler le composé contenant la double liaison. Plus simplement, nous pourrons dire qu'il est possible de passer d'une position *instable* à une position *plus stable*, sans s'arrêter à la position *la plus stable*.

De même, si nous envisageons une simple isomérisation métaionique, nous admettons l'ionisation simultanée de deux substituants de signes contraires; on peut se demander s'ils s'unissent momentanément, ou s'ils se refixent immédiatement sur l'ion bipolaire transformé; nous choisissons la seconde hypothèse, et postulons que les ions ne s'unissent pas et que le corps résultant de leur union ne peut être isolé; nous avons diverses vérifications expérimentales de cette affirmation.

Nous allons exposer cinq exemples de métaionies.

1° *Métaionie du chlorure d'isobutyle.*

Le chlorure d'isobutyle s'isomérise, lorsqu'on le chauffe, en chlorure de pseudobutyle; on ne peut, dans cette isomérisation, mettre en évidence ni isobutylène, ni acide chlorhydrique.

D'autre part, le chlorure d'isobutyle, dans la réaction de Friedels et Crafts conduit à des pseudobutylbenzènes.

Nous interprétons ces faits ainsi.

Le chlore et l'hydrogène tertiaire participent à la réaction; ainsi, dans l'isomérisation, il se fait les ions :



$$H^+, \quad Cl^- \quad \text{et} \quad (CH^3)^2C^- - CH^{2+}$$

L'ion bipolaire est anormal, car un carbone tertiaire a une ten-

dance négative bien moins accentuée qu'un carbone primaire ; l'ion anormal se métaionise en l'ion normal :



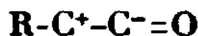
$(CH^3)^2C^+-CH^{2-}$

qui refixe les ions H et Cl en donnant le chlorure de pseudobutyle ; on interprète tout aussi bien la réaction anormale sur le benzène.

Remarquons que l'ionisation d'un chlore primaire est difficile ; celle d'un hydrogène tertiaire est facile ; il n'est pas extraordinaire que l'ionisation du chlore ne puisse avoir lieu que par l'induction de celle de H, et que les deux ionisations aient lieu simultanément ; la présente remarque s'applique évidemment à toutes les métaionies.

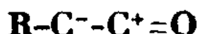
2° *Métaionie des aldéhydes α-bromées.* R.CHBr.CHO.

Le brome y est peu mobile, et son ionisation ne peut être que concomitante de celle de l'hydrogène aldéhydique ; il se fait donc l'ion anormal :



$R-C^+-C^-=O$

qui est la forme anormalement ionisée d'un cétène. Cet ion se transforme en :



$R-C^--C^+=O$

qui est l'ionisation normale d'un cétène ; les aldéhydes α bromées donneront donc, lorsqu'on force l'ionisation difficile de leur brome, les réactions des cétènes, mais on n'isolera point ces cétènes (Kirrmann. *Ann. Chimie* (10), t. **11**, p. 223).

3° *Fixation de 2 HBr sur l'acétylène.*

L'acétylène ionisé est :



$HC^+_--C^-_+H$

par fixation de 1 HBr, on arrive à l'ion bipolaire :



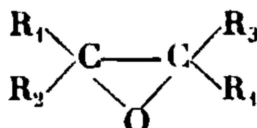
$C^-HBr-C^+H^2$

ionisation anormale puisque l'ionisation du bromure de vinyle est inverse.

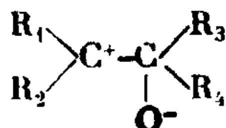
L'ionisation s'inversera donc, qu'on s'arrête ou non au bromure de vinyle, et la fixation de 2 HBr, qu'elle soit rapide ou lente conduira toujours au bromure d'éthylidène en grande majorité.

4° *Réarrangement des oxydes d'éthylène.*

Par coupure du pont oxygéné dans un oxyde d'éthylène :

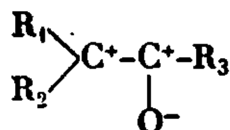


il se fait l'ion bipolaire :

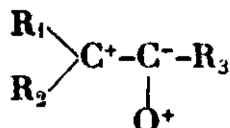


L'équilibre de valence est rétabli par la migration de l'un des radicaux R_3 ou R_4 dont le signe n'est pas imposé.

Supposons que R_4 migre avec le signe — ; il se fait l'ion tripolaire :

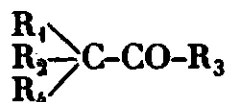


lequel, bien que pas très stable, ne se métaionise pas puisque l'ion :

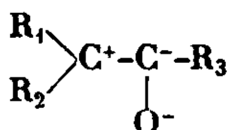


malgré ses signes alternés est moins stable que lui car il contient un oxygène chargé positivement, ionisation tout à fait anormale ; l'ion original restera donc inchangé, et le pôle positif de gauche sera neutralisé par R_4^- tandis que le pôle de droite neutralisera sa charge avec celle de O^-.

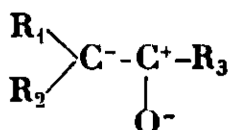
On aura la cétone :



Il n'en est pas de même si R_4 s'ionise avec le signe + ; il reste alors l'ion :

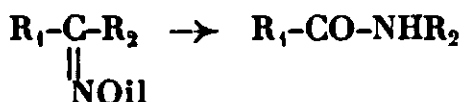


qui lui se métaionise en :



Sur cet ion, R_4^+ neutralise le pôle de gauche, et on arrive à la la même cétone que tout à l'heure, mais par un mécanisme différent.

5° *Transposition de Beckmann.*

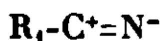


Nous admettons une ionisation simultanée de OH^- et de R_2^+.

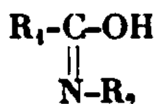
Il reste un ion bipolaire instable :



qui se métaionise en :



Les ions R_2 et OH se refixent, et l'on a :



forme tautomère de l'amide attendue et qui la redonne par une synionie.

La transposition de Beckmann se réduit donc à une métaionie suivie d'une synionie.

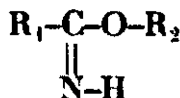
Il est démontré ici que les deux substituants ionisés ne s'unissent pas entre eux avant de réagir.

S'il en était ainsi, nous aurions les produits de réaction sur le nitrile :



de l'alcool R^2OH.

Or l'alcool subit alors l'ionisation acide et conduit à un iminoéther :



lequel est connu et ne s'isomérise pas en amide.

La synionie et la métaionie permettent ainsi de rendre compte très simplement des réactions anormales les plus compliquées. En attendant qu'elles constituent des règles sûres pour la prévision des réactions, elles constituent tout au moins de puissants moyens d'explication, de groupement des faits et de simplification de leur enseignement, tout comme les théories ioniques dont elles dérivent.

N° 23. — Sur la constitution du soi-disant éther cyanacétylacétique, et sur une synthèse contestée de l'acide citrique; par MM. Georges FAVREL et Charles PREVOST.

(4.12.1930.)

Deux dérivés cyanés de l'éther acétylacétique ont été décrits : l'un auquel Haller et Held ont attribué la formule CH^3-CO-CH(CN)-$COOC^2H^5$ et le nom d'éther acétylcyanacétique (1,2), l'autre qu'ils considèrent comme un éther acétylacétique-γ-cyané, c'est-à-dire CN-CH^2-CO-CH^2-$COOC^2H^5$ (3).

Pour éviter toute méprise dans cet exposé, le premier de ces éther sera désigné sous le nom d'éther cyané A, tandis que le deuxième, le seul qui nous intéresse ici, sera désigné sous le nom de *dérivé cyané B*, abstraction faite de la constitution qui lui a été attribuée.

Peu de temps après la publication relative à l'obtention du dérivé cyané B, Hantsch émit des doutes sur la constitution de l'éther acétylacétique chloré préparé par Haller suivant une méthode spéciale (2) en vue de l'obtention du dérivé B, et considéré par cet auteur comme constitué, en majeure partie par de l'éther-γ-chloré CH^2Cl-CO-CH^2-$COOC^2H^5$.

Il résulte en effet des recherches faites au laboratoire de Hantsch par Steude (4), Schiffer et Zürcher (5), et par lui-même (6) qu'il n'a pas eu réalité cette formule.

Hantsch ajoutait que l'éther préparé d'après la méthode de Haller agit sur la thiourée en donnant exclusivement de l'éther amidométhylthiazolcarbonique fondant à 174-175°, et non un mélange de ce corps avec un isomère qui eût caractérisé l'éther acétylacétique-γ-chloré. Il conclut donc que l'éther chloré de Haller est l'éther α-chloré, identique à l'éther α-chloré préparé par la méthode au chlorure de sulfuryle, et donnant lui aussi exclusivement le thiazol fondant à 174-175°. Mais il ne nie pas la possibilité d'obtenir un dérivé cyané B ayant la constitution que Haller lui attribue.

Ne se pourrait-il pas, par exemple disaient Hantsch et Schiffer que l'éther acétylacétiqne-α-chloré réagit sur KCN se comportant comme un alcali, et perde une molécule d'hydrate en donnant :



CH^2-CO-CH-$COOC^2H^5$, KCl et HCN



Le composé triméthylénique pourrait alors fixer HCN de deux manières, conduisant ainsi soit à l'éther α-cyané, soit à l'éther γ-cyané, c'est-à-dire à l'un des éthers A et B ?

Par contre, Epprecht (7) nie la formation d'éther cyané B, ne l'ayant pas obtenu en suivant le mode opératoire de Haller. Cet auteur trouve la cyanhydrine : CH^3-C(CN)OH-CHCl-$COOC^2H^5$; toutefois, il n'a pas obtenu le corps à l'état de pureté en raison de sa faible stabilité vis-à-vis de la chaleur.

Il conclut lui aussi que Haller et Held, n'ayant eu dans leur mode opératoire ni l'éther γ-chloré, ni l'éther γ-cyané n'ont pu obtenir de l'acide citrique que si celui-ci dérive de la présence de dichloracétone symétrique, laquelle aurait pris naissance au moment de la chloration de l'éther acétylacétique.

Remarquons tout de suite que l'hypothèse de Hantsch pour rendre compte de la possibilité d'obtenir l'éther γ-cyané à partir de l'éther-α-chloré est bien invraisemblable. L'échec de Epprecht pour obtenir le dérivé B nous surprend, puisque nous avons pu par la suite retrouver un tel dérivé ; enfin l'hypothèse de la dichlorocétone n'expliquerait qu'imparfaitement la possibilité de synthèse de l'acide citrique, la synthèse de cet acide au moyen de la dibromacétone ayant été elle aussi contestée par la suite.

A la suite de la publication de Hantsch et Schiffer, Haller et Held (8) firent de nouvelles recherches sur les éthers acétylacétiques chlorés et cyanés, qui n'éclairèrent pas mieux la question controversée.

En résumé, l'existence du dérivé γ était contestée par Epprecht : l'existence de l'éther γ chloré dans le corps de Haller et Held était contestée par Hantsch et Schiffer. Les arguments de ces derniers n'avaient toutefois pas la valeur qu'ils auraient aujourd'hui, puisqu'alors le véritable éther acétylacétique-γ-chloré n'avait pas

encore été préparé à cette époque et qu'un point de comparaison manquait.

Tel était l'état de la question, lorsque, longtemps après, Haller, se rendant sans doute compte qu'elle présentait quelque chose d'anormal, incita lui-même l'un de nous à en reprendre l'étude; il sollicita d'ailleurs d'autres concours. Les premiers résultats du présent travail furent transmis à Haller plusieurs mois avant sa disparition prématurée, mais ils ne furent néanmoins pas publiés.

Tout d'abord, en parcourant le mémoire récapitulateur de Haller et Held (9) on voit que les auteurs ont été amenés à désigner le dérivé B comme étant le cyanacétylacétate d'éthyle parce qu'ils croyaient que leur acétylacétate d'éthyle chloré l'était en γ, et pensaient que l'action de KCN n'était qu'une double décomposition normale.

C'est ce premier point que l'un de nous a d'abord cherché à élucider. L'éther acétylacétique monochloré a donc été préparé en suivant strictement les indications des auteurs, et l'on a isolé la portion qui bout de 188 à 189° indiquée comme étant la plus pure, et convenable pour la préparation du dérivé B. Un dosage de chlore dans cette portion du liquide a donné le chiffre 21,38 0/0, alors que l'éther acétylacétique monochloré contient 21,57 0/0 de chlore. 42 grammes de cet éther ont été traitées par la thiourée, conformément aux indications contenues dans un mémoire de Hantsch (10).

Le produit obtenu fondait à 174-175°, et, malgré des cristallisations fractionnées répétées, il n'a pas été possible de caractériser à côté de lui des cristaux fondant à 94° qui eussent décelé la présence d'éther γ chloré.

On eût pû déjà, de ce premier essai, conclure à l'abseuce d'éther γ-chloré, mais nous avons tenu à chercher cet éther-γ-chloré dans le produit de Haller et Held par une autre méthode. En effet :

1° L'acétylacétate d'éthyle-α-chloré réagit sur les diazoïques en solution acétique et même chlorhydrique en donnant naissance à des hydrazones dérivant théoriquement du chloroxalate d'éthyle (11);

2° Son isomère γ-chloré (12) réagit d'une tout autre façon sur les diazoïques, et cela uniquement en solution acétique, en engendrant les hydrazones-3 du chloro-1-butanedione-2.3-oate d'éthyle (13).

Les corps obtenus dans le premier cas diffèrent de ceux obtenus dans le deuxième par leurs propriétés physiques et chimiques (14, 15).

L'acétylacétate d'éthyle-γ-chloré préparé à l'état de pureté [Lespieau (12)] fournit ainsi avec l'hydrate de diazobenzène le corps $CH^2ClCOC(CO^2C^2H^5)$=$NNHC^6H^5$ fondant à 92-93° et peu soluble dans l'alcool.

L'éther α-chloré donne dans ces conditions le corps $ClC(CO^2C^2H^5)$ = $NNHC^6H^5$ très soluble dans l'alcool et cristallisant en gros prismes fusibles à 80-81°.

La première réaction se fait même en milieu chlorhydrique à l'exclusion de la seconde; dans le cas d'un mélange des deux éthers chlorés, on peut effectuer en milieu chlorhydrique la première condensation; au bout de 48 heures, on sépare par filtratiou la

majeure partie de l'hydrazone fondant à 80-81° et caractérisant l'éther α-chloré; si à ce moment on ajoute de l'acétate de sodium au filtrat, il apparaît un précipité de cristaux fondant à 92-93° et caractérisant cette fois l'éther-γ-chloré.

Des essais ainsi pratiqués avec l'éther acétylacétique chloré de Haller et Held n'ont jamais donné que l'hydrazone fondant à 80-81°, d'où cette conclusion identique à celle tirée de l'action de la thiourée : *L'éther de Haller et Held est uniquement constitué par l'éther acétylacétique-α-chloré.*

Il est d'ailleurs facile de montrer que l'éther chloré de ces auteurs, même s'il eût contenu du dérivé γ-chloré, ne pouvait les conduire à un éther acétylacétique-γ-cyané. En effet, si on fait agir le cyanure de potassium non plus sur l'éther de Haller et Held, mais sur l'éther γ-chloré véritable préparé par la méthode de M. Lespieau, et contrôlé par les essais à la thiourée et aux diazoïques, on constate la formation d'un précipité et un dégagement d'acide cyanhydrique. Le précipité jaune est purifié par cristallisation. Il fond alors à 127-128°; il est soluble dans l'alcool qu'il colore en jaune avec fluorescence bleuâtre, la solution colore le perchlorure de fer comme le font les énols. Ce sont là les caractères présentés par le succinosuccinate d'éthyie obtenu antérieurement (16) par l'action de l'alcool sodé sur l'éther acétylacétique-γ-bromé. D'ailleurs, la composition centésimale des cristaux jaunes correspond à celle du succinosuccinate d'éthyle.

La réaction se produit aussi bien en présence d'eau qu'en solution éthérée ou alcoolique; dans ce dernier cas les rendements atteignent 80 à 90 0/0 en produit pur. Quant au résidu noirâtre, peu abondant d'ailleurs, il ne contient pas d'azote, et par conséquent *ni éther acétylacétique-γ-cyané véritable, ni même le corps prétendu tel, c'est-à-dire le dérivé B.*

Il s'ensuit que le dérivé B ne provient pas de l'action de KCN sur l'éther-γ-chloré; il devient infiniment probable, d'après ce que nous avons vu qu'il dérive de l'éther α-chloré (et nous le démontrerons plus loin), puisque le produit de Haller et Held est identique à l'éther α-chloré pur de Allihn (10).

Toutefois, pour plus de sécurité, il nous a paru indispensable d'obtenir ce dérivé B par la méthode même de Haller et Held, et ceci à un état de pureté plus grand que celui avec lequel les auteurs l'avaient préparé. En effet, le produit employé à la synthèse de l'acide citrique ne renfermait que 7,47 0/0 d'azote, alors que le dérivé cyané pur doit en contenir 9,03 0/0 (2).

On arrive facilement à une bonne purification du produit, même en suivant strictement le mode opératoire de Held, c'est-à-dire par distillation fractionnée sous 43-45 mm. On recueille une première fois ce qui passe entre 130 et 146° sous cette pression, la température du bain d'huile ne dépassant pas 190° afin d'éviter une décomposition. On fractionne de nouveau, en ayant soin de ne chauffer le ballon que par le fond, ce dernier plongeant à peine dans le bain d'huile. (Nous verrons d'ailleurs plus loin qu'il est avantageux d'opérer sous des pressions plus réduites si l'on cherche de bons rendements.) Le produit recueilli entre 142 et 144° sous 43-45 mm.

semble pur comme le montrent la détermination du poids moléculaire et la composition centésimale.

Poids moléculaire. — Subst, 1gr,790; acide acétique, 46gr,74. $\Delta T = 16°,565 - 15°,605 = 0°,960$. P. M. = 155, P. M. th.: 156.

Analyse. — Subst, 0gr,2628 ont donné CO^2, 0gr,5202; H^2O, 0gr,1390. — Subst, 0gr,2951 a donné (17°, 738 mm.) N humide, 24cc,0 d'où H 0/0, 5,94; C 0/0, 53,97; N 0/0, 9,05. Calculé pour $C^7H^9O^3N$: H 0/0, 5,90; C 0/0, 54,19; N 0/0 9,03.

En opérant de même avec l'éther acétylacétique chloré de Allihn, nous avons obtenu le même dérivé bouillant entre 142 et 144°, et offrant la même composition centésimale comme le même poids moléculaire.

Analyse. — Subst, 0gr,4121 ont donné (15°,735 mm.) N humide, 33cc,0. — Subst, 0gr,3770 ont donné : CO^2, 0gr,7473; H^2O, 0gr,1960. — H 0/0, 5,78; C 0/0, 54,05; N 0/0, 9,02.

Nous avons observé, au cours de cette étude qu'il était possible d'obtenir le même dérivé B en ajoutant peu à peu et en agitant constamment une solution aqueuse de cyanure de potassium (260 grammes par litre) à un mélange contenant 500 grammes d'éther acétylacétique-α-chloré et un litre d'eau.

Le mélange, une fois l'opération terminée, et après refroidissement est épuisé à l'éther, et la rectification est conduite comme précédemment. Le rendement en produit pur atteint alors au minimum 32 0/0, tandis que par le procédé de Haller et Held il ne dépasse jamais 25 0/0. (Nous verrons tout à l'heure que ce rendement a été amélioré notablement dans nos dernières expériences.)

Quelle que soit la méthode employée, le dérivé B à l'état de pureté se présente comme un liquide incolore, plus lourd que l'eau, incongelable, se colorant légèrement en jaune verdâtre avec le temps. Quand il est bien pur, il peut, contrairement à ce que disent les auteurs, être distillé sous pression réduite sans décomposition sensible.

De plus, il ne colore nullement $FeCl^3$ étendu, et n'a par conséquent pas la structure d'un énol.

Nous sommes maintenant en droit d'affirmer que le *dérivé B provient bien de l'éther acétylacétique-α-chloré*. En s'en tenant à ce fait, et en raisonnant comme Haller et Held (3, 22), il paraitrait naturel de le considérer comme un éther acétylacétique-α-cyané; mais le dérivé B est très différent du dérivé A, dont la formule est universellement admise. Il resterait comme possible que A et B soient deux formes tautomériques de l'éther acétylacétique-α-cyané. Or, le dérivé A qui présente les réactions des énols doit être considéré soit comme la forme énolique, soit comme l'allélotrope; il faudrait donc que le dérivé B soit la forme cétonique pure.

La réfraction moléculaire du dérivé B, trouvée égale à 36,30, s'accorderait bien avec cette hypothèse, car la valeur calculée en l'admettant est 36,28. Mais cet argument ne peut être considéré comme décisif; en effet, d'une part on connaît assez mal la réfraction atomique de N dans les nitriles, d'autre part, on ne peut prévoir la répercussion sur la réfraction moléculaire de la présence

simultanée de tant de fonctions dans une même molécule ; enfin, les réfractions moléculaires calculées pour tous les isomères possibles ne sont pas non plus très éloignées du nombre trouvé.

L'hypothèse d'une forme cétonique pure est très invraisemblable, en effet, la constitution de la molécule rend l'hydrogène très mobile, donc le passage de l'une des formes tautomérique à l'autre très aisé. De fait les corps de la série existent tous à l'état d'allélotrope, et la séparation toujours approchée des deux formes est éphémère ; il y aurait là une exception bien inattendue.

Une dernière hypothèse favorable à la manière de voir de Haller et Held restait possible ; on pouvait se demander si, bien que chloré en α l'éther chloracétylacétique n'était pas capable de conduire à un éther acétylacétique-γ-cyané, par suite d'une transposition accompagnant la réaction. Hantsch avait déjà fait une telle hypothèse, et si le mécanisme qu'il suppose est inadmissible, il ne s'ensuit pas que la possibilité du fait doive être écartée. On a en effet observé la transformation spontanée de l'éther acétylacétique-α-bromé en éther γ-bromé, dès la température ordinaire ; nous croyons qu'une telle transposition s'opère plutôt par isomérisation des bromures allyliques que constituent les formes énoliques. En tout cas si dans la réaction qui nous intéresse l'isomérisation des dérivés chlorés précédait la double décomposition, on n'aurait pas un nitrile, puisque le dérivé γ-chloré conduit ainsi à l'éther succinosuccinique ; la transposition ne saurait non plus suivre la réaction, puisque le dérivé A ne s'isomérise ni en dérivé B de Haller et Held, ni d'ailleurs en véritable éther γ-cyané. Il fallait donc de toute façon considérer la transformation comme s'opérant au moment même de la réaction sur KCN, et *puisque cette réaction apparaissait certainement comme anormale, il n'était pas plus légitime d'assigner au dérivé B la formule d'un éther acétylacétique-γ-cyané que tout autre formule.* Au contraire l'hypothèse d'un dérivé cyané en γ était la moins vraisemblable de toutes, car un corps (non préparé jusqu'à ce jour) qui aurait une telle formule serait certainement énolisable.

Ainsi, l'origine du dérivé cyané B ne pouvant suffire à établir sa formule, nous avons dû faire appel à ses propriétés chimiques, mais tout d'abord répéter sur lui les expériences de Haller et Held conduisant soit-disant à l'acide citrique. Nous avons étudié d'abord l'action de l'alcool chlorhydrique. Elle fut conduite en suivant strictement les indications exactes des auteurs. Nous n'avons jamais constaté que le mélange de dérivé B, d'acide chlorhydrique, d'alcool et d'eau dans les proportions indiquées dans le mémoire, donne par ébullition un précipité de NH^4Cl, ce qui n'a d'ailleurs rien d'étonnant, puisque la quantité de solvant présente dans le mélange dissoudrait environ trois fois la quantité de ce sel libérée par une réaction totale du dérivé cyané en présence.

Quoi qu'il en soit, notre but était surtout de rechercher les produits formés dans cette réaction. Nous avons laissé refroidir la solution qui est restée limpide à froid, et nous l'avons soumise à l'action du vide pour en extraire la majeure partie de HCl dissous. Ce résultat atteint, le liquide a été porté progressivement à 20,

à 30, 40°, etc., pour extraire les produits volatils. Finalement, la pression dans l'appareil distillatoire étant de 45 mm., le tout fut porté quelque temps au bain-marie bouillant, puis au-dessus.

Après la distillation de l'alcool et d'un peu d'eau, le thermomètre s'est fixé vers 90°, et nous avons mis de côté une fraction 90-110°.

Ce liquide a une odeur irritante et provoque le larmoiement comme l'éther acétylacétique-α-chloré ; comme lui il colore en violet le chlorure ferrique.

Une rectification soignée du distillat a donné en effet un liquide bouillant de 102 à 104° sous 40 mm., identique à l'éther acétylacétique-α-chloré (il va sans dire que nous avions pris soin d'opérer sur un dérivé cyané tout à fait exempt d'éther chloré).

Nous avons vérifié la nature de l'éther chloré récupéré à la fois par l'action des diazoïques et par celle de la thiourée.

Le rendement en éther chloré récupéré est 50 0/0 environ du dérivé cyané employé.

Quant au résidu non volatil à 110°, il a été soumis à une tentative de distillation sous 10 mm., mais il n'a pas été possible d'en extraire de produit volatil, si ce n'est une trace d'éther α-chloré non éliminé. En insistant, on provoque la décomposition du résidu. *Nous n'avons donc pas eu trace du produit volatil dont parlent Haller et Held, et qui contiendrait d'après eux l'acétonedicarbonate d'éthyle.*

Nous avons constaté d'autre part que l'action de l'acide chlorhydrique sur le dérivé cyané B fait apparaître un dégagement d'acide cyanhydrique: celui-ci fut identifié, puis dosé par la méthode de Denigès ; la quantité trouvée correspondait à plus de 40 0/0 de l'éther cyané employé; le rendement en HCN est donc voisin du rendement en éther chloré récupéré.

An lieu de tenter la distillation du produit non volatil, nous avons, dans une autre opération, soumis ce dernier à l'action de HCl aqueux bouillant pendant deux heures; on observe après refroidissement, et si la solution est suffisamment concentrée, un dépôt de NH^4Cl.

Après séparation de celui-ci, on évapore le filtrat au bain-marie, le résidu semi fluide est repris par le minimum d'alcool ; on sépare de nouveau NH^4Cl non dissous, puis on évapore à sec la solution alcooiique. Le résidu est repris à froid par l'eau distillée, on filtre, puis on abandonne à l'évaporaticn.

On obtient des cristaux qui après recristallisation dans l'eau sont incolores et fondent à 105-106°. Ces cristaux possèdent une réaction fortement acide. Un essai qualitatif a montré qu'ils contenaient du chlore et présentaient les réactions des acides alcools.

Ainsi obtenus, les cristaux contiennent une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent par chauffage à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant, et reprennent par recristallisation dans l'eau.

L'acide anhydre fond à 147-149°; c'est lui qui a servi à la détermination du poids moléculaire et à l'analyse.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,1205. Phénol ord., 4gr,87. Δ T = 1°,03.

Analyse. — Subst., 0gr,3546; CO^2, 0gr,2494; H^2O, 0gr,1210. — Subst., 0gr,3483; AgCl, 0gr,2728. — P. M. : 178 ; C 0/0, 33,02 ; H 0/0, 3,79 ; Cl 0/0, 19,32.

Ces chiffres s'accordent bien avec une formule $C^5H^7O^2Cl$ qui exige :

P. M. 182,5 C 0/0 : 32,86 H 0/0 : 3,83 Cl 0/0 : 19,45

Un essai alcalimétrique effectué sur 1/100e de la molécule a montré que la neutralisation est obtenue par addition d'une quantité de soude normale très voisine de 20 cc., et que l'acide doit être considéré en définitive comme un acide bibacide chloré à fonction alcool.

Ce même acide peut être extrait des eaux-mères de la préparation du dérivé cyané B. Il suffit, à cet effet, d'acidifier celles-ci par SO^4H^2, et de les épuiser à l'éther qui fournit ainsi une solution dont l'évaporation laisse un résidu très odorant parsemé de cristaux solubles dans l'eau.

La solution aqueuse des cristaux donne, par évaporation convenable l'acide hydraté qui fond à 104-105°, et après dessiccation à l'étuve à 100° l'acide anhydre fondant à 147-148°.

Le même acide peut enfin s'obtenir par action de l'acétylacétate d'éthyle-α-chloré sur le cyanure de potassium en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

L'éther acétylacétique-α-chloré est dissous dans trois fois son poids d'alcool, le mélange refroidi au-dessous de zéro est additionné de la quantité équimoléculaire de KCN dissous dans l'eau, puis d'une quantité équivalente d'une solution chlorhydrique en opérant avec précaution. Il est bon de ne pas dépasser — 10° pendant l'opération.

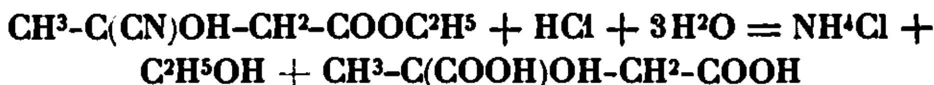
On maintient au frais pendant quelques jours, puis on sépare le dépôt de KCl, et l'on traite les eaux-mères comme tout à l'heure. Toutefois, le résultat est meilleur si après évaporation de la solution alcoolique dont il vient d'être question, on soumet le résidu à l'action de HCl étendu et bouillant pendant deux heures. Dans ce cas, en effet, l'hydratation du nitrile générateur est plus complète, et le rendement en acide est accru d'autant.

Cette dernière méthode est à rapprocher de celle de Michaël (17) qui eu faisant agir le cyanure de potassium sur l'acétylacétate d'éthyle en présence d'acide chlorhydrique obtient l'acide citramalique, désigné également par cet auteur sous le nom d'acide-α-méthylmalique, et qui se produirait de la manière suivante :



1° $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + HCN = CH^3\text{-}C(CN)OH\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5$

Il y aurait ensuite hydrolyse des fonctions nitrile et éther-sel :



$$CH^3\text{-}C(CN)OH\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + HCl + 3H^2O = NH^4Cl + C^2H^5OH + CH^3\text{-}C(COOH)OH\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

Il est naturel d'admettre qu'en remplaçant l'acétylacétate d'éthyle par son dérivé α chloré, la réaction se passe de la même manière. En effet en faisant agir HCN sur ledit éther on obtient un liquide qui, épuisé à l'éther, fournit une substance non isolée à l'état pur, mais ne présentent pas, même après lavage à l'eau les réactions des énols (rien avec $FeCl^3$). La disparition de la fonction énolique s'accorde bien avec la formation d'un nitrile alcool.

Ce dernier, sous l'action de HCl, fournit déjà à froid, et mieux à chaud un acide alcool dérivant de l'acide citramalique par remplacement de l'hydrogène du CH^2 par un atome de chlore ; cet acide serait donc :



CH^3-C(COOH)OH-CHCl-COOH

c'est-à-dire la monochlorhydrine-3 de l'acide méthyl-2-tartrique, ou le méthyl-2, hydroxy-2-chloro-3-butanedioïque. Il est facile d'après celà de comprendre que l'on doit trouver cet acide dans les eaux-mères de la préparation du dérivé cyané B, de même que dans le produit de l'action de HCl sur le dérivé cyané B. Cette réaction met en effet en liberté les deux réactifs nécessaires à sa formation; mais nous verrons tout à l'heure qu'il est au contraire plus logique de considérer que dans cette réaction HCN et l'éther chloré proviennent tous deux de la décomposition du nitrile alcool dont nous avons admis l'existence transitoire.

Signalons enfin qu'en étudiant l'action de l'alcool sur le dérivé cyané comme il a été dit, mais en réduisant au 1/3 la quantité d'alcool indiquée dans le mémoire de Haller et Held, nous avons obtenu après chauffage du liquide au bain-marie et refroidissement une petite quantité de précipité cristallin contenant NH^4Cl, mais non formé uniquement par ce sel.

Ce précipité dissous dans l'eau est additionné de carbonate de sodium. On épuise à l'éther, puis on acidule de nouveau et l'on fait un nouvel épuisement. L'évaporation de la solution éthérée finale donne une petite quantité d'un corps blanc cristallisé, fondant très nettement à 100°. Ce corps ne renferme plus d'azote, mais uniquement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlore. Nous en avons eu trop peu pour l'analyser complètement.

La teneur en chlore a été trouvée égale à 21,35 0/0. C'est donc nettement plus que chez l'acide anhydre fondant à 147-148°.

Le corps ne contient pas de fonction alcool, mais renferme au moins une fonction acide libre. Il ne nous a pas été permis de pousser son étude plus avant.

Notons toutefois que la proportion de chlore trouvée est très voisine de celle : 21,58 0/0 contenue dans un corps de formule brute $C^5H^5O^4Cl$, et qui serait un anhydride de l'acide anhydre fondant à 147-148°. Il y a, en effet, plusieurs manières d'envisager une telle déshydratation, et il n'est pas absurde de penser qu'elle ait pu se faire sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré.

On voit qu'en suivant scrupuleusement les recommandations expérimentales de Haller et Held, il nous a été impossible de séparer le nitrile éther sel de l'acide acétone dicarbonique ; nous étions en droit tout au moins de conclure que si les auteurs ont bien réalisé la synthèse de l'acide citrique, le mécanisme qu'ils indiquent est inexact ; pour aller plus loin, nous avons tenté de caractériser tout au moins des traces d'acide citrique dans la liqueur acide constituée par le résidu final auquel conduit l'application de leur technique.

Cet essai a donné les résultats suivants :

1° La solution aqueuse acide neutralisée par CO^3Na^2 en léger excès et à l'ébullition, puis acidifiée tout juste par HCl et addi-

tionnée successivement d'un léger excès d'ammoniaque non carbonatée, puis de chlorure de calcium ne précipite pas par ébullition, même en solution concentrée ; ce qui indique tout au moins l'absence de quantités notables d'acide citrique.

2° La recherche de petites quantités d'acide citrique dans la solution aqueuse, par transformation de ce corps en acide acétonedicarbonique au moyen de l'acide sulfurique concentré suivant la technique indiquée par l'un de nous (18) n'a donné aucun résultat.

Si l'on remarque que cette réaction permet de mettre l'acide citrique en évidence dans une prise d'essai en contenant moins de 1 centigramme, on doit conclure à son absence presque totale.

Or nous avons suivi strictement la méthode préconisée par Haller et Held, à cela près que nous sommes partis d'un dérivé cyané B bien purifié.

Par contre la technique de Haller et Held permet de trouver dans le résidu final de leur synthèse l'acide fondant anhydre à 147, et hydraté à 104°. Nous n'osons penser que les auteurs aient confondu cet acide chloré avec l'acide citrique.

L'ensemble des résultats précédents devait nous permettre d'assigner une formule développée au dérivé cyané B.

Rappelons que l'éther cyané B.

1° S'obtient par action de KCN sur $CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5$;

2° Sous l'influence de HCl, il redonne l'éther chloré et HCN ;

3° Il se fait aussi dans cette réaction un acide, identique à celui obtenu par l'éther chloré et HCN, puis hydrolyse, acide auquel nous avons attribué pour des raisons d'analogie la formule :

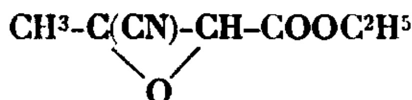


$$CH^3\text{-}C(COOH)OH\text{-}CHCl\text{-}COOH.$$

4° Il n'est nullement énolisable ;

5° Sa formule brute est $C^7H^9O^3N$.

La formule :

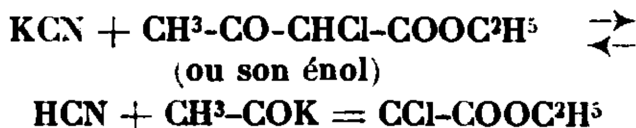


$$CH^3\text{-}C(CN)\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \quad (\text{pont } O \text{ entre les deux C})$$

rend compte de ces divers points.

1° La préparation s'explique bien par le cycle de réactions ci-dessous.

a) KCN agit comme sel d'un acide très faible en donnant par double décomposition :



$$KCN + CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5 \rightleftarrows$$

(ou son énol)

$$HCN + CH^3\text{-}COK = CCl\text{-}COOC^2H^5$$

b) La forme cétonique capte HCN pour donner une cyanhydrine (7).

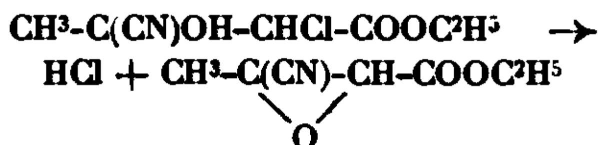


$$HCN + CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5 \rightleftarrows$$

$$CH^3\text{-}C(CN)OH\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5$$

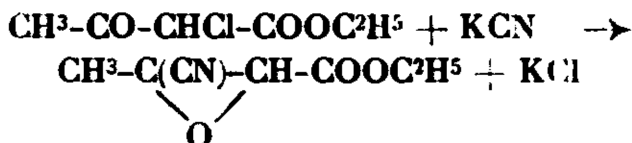
c) Cette cyanhydrine qui est la monochlorhydrine d'un glycol est susceptible de perdre HCl en milieu basique, sous l'influence soit

de KCN, soit du dérivé sodé de la forme énolique. Dans ces conditions, l'éther chloré est régénéré, et il se forme HCN qui peut donner de nouveau une cyanhydrine :



$$CH^3\text{-}C(CN)OH\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5 \rightarrow HCl + CH^3\text{-}C(CN)\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \ (\text{pont } O)$$

On voit facilement qu'en l'absence de phénomènes secondaires, la réaction pourrait être totale et se résumer par l'équation schématique.



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5 + KCN \rightarrow CH^3\text{-}C(CN)\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 + KCl \ (\text{pont } O)$$

2° L'action de HCl sur le dérivé cyané B s'explique simplement : la fixation de HCl sur la fonction oxyde d'éthylène donne la cyanhydrine déjà mentionnée qui, assez instable, se décompose en éther chloré et HCN.

3° Le diacide $CH^3\text{-}C(COOH)OH\text{-}CHCl\text{-}COOH$ qui résulte de l'hydrolyse complète de la cyanhydrine pent bien s'obtenir à la fois par action de HCl sur le corps étudié, par action de HCN sur l'éther acétylacétique chloré, ou dans l'action de KCN sur ce corps, puisque la cyanhydrine prend naissance dans ces diverses réactions.

L'hypothèse de l'intervention de la cyanhydrine n'est pas absurde, puisque Epprecht (7) l'a obtenue, à l'état impur il est vrai, en tendant de préparer le dérivé cyané B par la méthode de Haller et Held; nous n'avons d'ailleurs jamais tenté d'isoler cette cyanhydrine.

4° Enlin, avec la nouvelle formule, le corps n'est pas susceptible d'énolisation.

Il nous restait à trouver quelques arguments nouveaux en faveur de la formule proposée qui fait du dérivé cyané B l'éther β-méthyl-β-cyano glycidique.

Mais en lui supposant cette formule, nous pouvions chercher à améliorer le rendement de la réaction qui le donne; il semblait désirable d'opérer en milieu aqueux, qui permet l'hydrolyse de KCN, et fournit ainsi une nouvelle source de HCN, et la grande solubilité de KCN permettait d'opérer en présence de réactif basique concentré, condition essentielle pour que l'enlèvement d'acide chlorhydrique à la cyanhydrine ait lieu. Mais l'inconvénient du milieu aqueux est de favoriser les réactions secondaires; saponilication de la fonction éther sel, hydrolyse de la fonction nitrile, hydrolyse de la fonction oxyde d'éthylène. La dernière est négligeable en milieu basique, les autres sont difficiles à éviter, surtout la première; on l'atténue en opérant à basse température, et en ne prenant pas un excès de cyanure. Nous avons donc fait tomber la quantité calculée d'une solution aqueuse saturée de KCN dans l'éther acétylacétique chloré sans autre solvant; le refroidissement est assuré par un violent

courant d'air qui barbotte dans le liquide et assure en même temps une agitation excellente. Les réactifs sont séparés immédiatement après la fin de l'addition qui doit durer environ une heure par molécule gramme traitée ; on filtre rapidement le précipité cristallin qui est constitué en majeure partie par KCl, on sépare le liquide hétérogène en deux couches ; on reprend à l'éther la couche aqueuse, puis on ajoute l'extrait éthéré à la couche organique, et lave l'ensemble par un peu d'eau qui élimine les diacides formés. On rectifie alors sous pression réduite. Le rendement en éther glycidique cyané est alors supérieur à 50 0/0 de la théorie.

Le corps bout à 108° sous 10 mm. sans trace de décomposition.

Nous avons pu, selon cette technique en préparer quelques centaines de grammes et l'étudier.

1° *Indice de saponification.*

Nous l'avons déterminé par la méthode directe et par la méthode en retour.

a) *Méthode directe.*

5 grammes d'éther glycidique cyané sont pesés dans un vase à précipiter ; on ajoute 20 cc. d'eau distillée, puis une goutte de phtaléine. On laisse alors tomber goutte à goutte et en agitant de la soude normale non carbonatée ; chaque goutte donne une coloration rose qui disparaît très rapidement par agitation ; la coloration ne devient persistante que lorsqu'on a ajouté 32^{cc},3 de soude normale ; un peu avant, le liquide devient homogène.

On trouve ainsi que le poids moléculaire de la substance, en supposant une seule acidité, est 154,7 ; la formule veut 155.

b) *Méthode en retour.*

Dans les mêmes conditions, on ajoute à 5 grammes du corps étudié 500 cc. de soude $n/10$, on agite fréquemment jusqu'à homogénéité, puis on laisse reposer plusieurs heures ; il faut alors 177^{cc},4 d'acide sulfurique $n/10$ pour neutraliser à la phtaléine ; ces nombres conduisent à un poids moléculaire de 155,0.

Nous en devons conclure que l'attaque par la soude des fonctions autres que la fonction éther sel est nulle à la température ordinaire en solution diluée.

Nous avons d'ailleurs vérifié d'autre part que le liquide provenant de la saponification ne donne pas à froid la réaction de NH^3 au Nessler ; la fonction nitrile est donc intacte.

Ces considérations nous ont permis de préparer l'acide ci-dessous :

Passage à un nitrile acide cristallisé.

Toutes les tentatives faites pour hydrater la fonction oxyde d'éthylène sans attaquer les autres fonctions ont été vaines ; l'hydratation n'a pas lieu par l'eau pure à 100° pendant 60 heures ni à fond au bout de 240 jours ; elle est très lente en milieu faiblement sulfurique, et en milieu sulfurique concentré, on arrive à des produits inalysables. Par contre l'acide glycidique correspondant à l'éther sel est assez facilement hydrolysé, si bien qu'il fut facile d'isoler l'acide glycol, alors que l'acide glycidique cyané n'a pu être séparé.

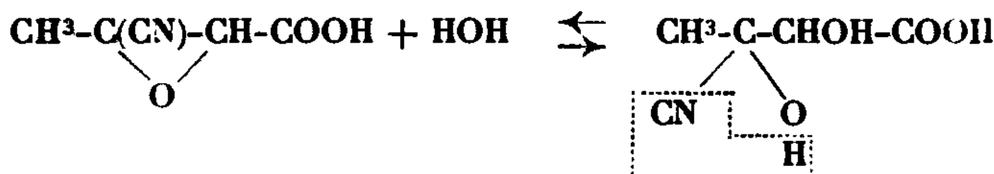
La difficulté d'hydratation de l'éther glycidique semble donc devoir s'expliquer par son insolubilité.

50 grammes d'éther cyanoglycidique sont traités lentement par 100 cc., de KOH 4 *n*. Après quelques minutes de repos, on ajoute 100 cc. d'acide sulfurique 4 *n*. On sépare le précipité de sulfate de potassium, puis on ajoute 4 volumes d'alcool et 1,5 volume d'éther pour précipiter le reste de ce sel. On filtre de nouveau, puis on concentre le filtrat dans le vide. Il reste finalement un résidu sirupeux vraisemblablement constitué par un mélange d'acide glycidique et de son produit d'hydratation.

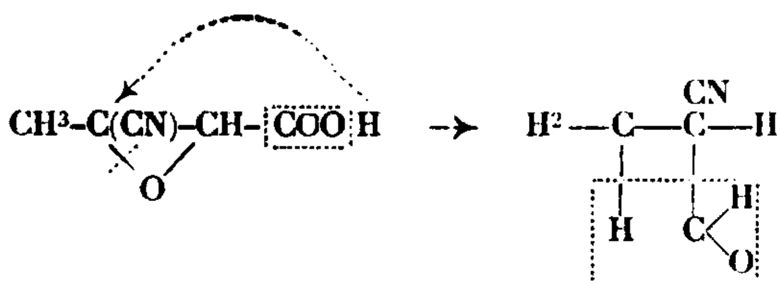
Ce résidu n'a pas cristallisé, et n'a pu être distillé sans décomposition, même sous faible pression. Il se décompose vers 160° en divers produits tous entraînables dans la trompe, et il reste une masse charbonneuse. Nous avons alors distillé sous la pression ordinaire, afin d'étudier les produits de la décomposition. Ceux-ci sont formés par :

1° des traces d'acide cyanhydrique ;
2° de l'anhydride carbonique ;
3° de l'aldéhyde formique ;
4° du nitrile acrylique $CH^2=CH-CN$;
5° un peu d'eau.

Nous admettrons ou que cette eau préexistait en partie, ou que l'eau et HCN proviennent de deux décompositions différentes du nitrile méthyltartrique $CH^3C(CN)OH-CHOH-CO^2H$ ici présent :



Quant aux autres produits, leur présence s'explique par le schéma ci-dessous :



Il n'est pas étonnant que nous n'ayons pu isoler l'acide cyanoglycidique ; les acides glycidiques sont instables, et le nôtre n'est peut être pas cristalisable ; quant à l'aldéhyde cyanopropionique qui est le produit intermédiaire que nous supposons, son instabilité doit être grande, puisque Chautard (19) a attribué la formule de cette aldéhyde à un corps bouillant à 77° et qui est très probablement le nitrile acrylique décrit par Moureu (20) et identique au corps que nous avons isolé. Chautard a sans doute distillé non pas l'aldéhyde qu'il croyait tenir, mais bien son produit de décomposition dans une réaction identique à la nôtre, car il est inadmissible que la véritable aldéhyde cyanopropionique ait un point d'ébullition si exagérément bas.

Nous avons alors cherché à isoler le produit d'hydratation de l'acide cyanoglycidique, et pour cela, il a suffi d'ajouter un très léger excès (1 0/0) d'acide sulfurique au moment de la neutralisation de la potasse. On reste ainsi en milieu légèrement sulfurique au moment de la concentration, et l'on pousse quelque temps la température vers 90°.

La masse très sirupeuse qui reste dans le ballon se prend alors lentement dans le vide sulfurique en cristaux qui l'envahissent tout entière; on recristallise ceux-ci dans l'alcool méthylique, puis dans l'eau.

On obtient de magnifiques aiguilles, nullement hygroscopiques et très stables, très solubles dans l'eau, peu dans les alcools, pas dans l'éther.

Ce sont là les caractères d'un acide alcool, et non ceux d'un acide glycidique ; ils nous serviront à lever un dernier doute sur la formule.

Les cristaux n'ont pas de point de fusion. Ils supportent indéfiniment sans décomposition les températures inférieures à 140°. Vers 145°, ils subissent sans fondre une décomposition lente qui les rend opaques ; vers 160°, ils deviennent humides et laissent dégager CO^2, tandis que la matière brunit. Ce n'est que vers 185° que la substance subit une fusion quasi instantanée avec décomposition immédiate. Ces caractères ont été signalés pour de nombreux acides glycols voisins, mais il ne nous a pas été possible d'identifier notre acide avec un corps décrit.

L'acide, comme les acides alcools, colore nettement en jaune le réactif Berg (solution chlorhydrique très diluée de chlorure ferrique).

Analyse. — Dosage d'azote de Dumas. Subst. : 0,2534 N humide (19°, 743 mm.), 22cc,2 N 0/0, 9,82. — Combustion : Subst. : 0,2684 CO^2, 0,4094 ; H^2O, 0,1178, C 0/0, 41,60, H 0/0, 4,88.

Ces nombres fixent sans ambiguité la formule : $C^5H^7O^4N$ qui veut :

C 0/0 : 41,38 H 0/0 : 4,83 N 0/0 : 9,66

alors que la formule $C^5H^5O^3N$ de l'acide cyanoglycidique voudrait.

C 0/0 : 47,29 H 0/0 : 3,93 N 0/0 : 11,01

La formule de notre corps est donc celle de l'acide cyanoglycidique + H^2O, si la molécule d'eau était de l'eau de cristallisation, nous n'aurions pas trouvé la réaction caractéristique des acides alcools, et il est probable d'autre part que l'acide eût subi la fusion aqueuse, ou tout au moins perdu cette molécule d'eau un peu au-dessus de 100° ; or il n'en est rien ; ceci joint aux solubilités signalées nous incite à lui attribuer la formule :



$$CN\text{-}C(CH^3)OH\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

qui en fait l'un des mononitriles méthyltartriques.

Nous avons vérifié que la totalité de l'azote était transformable en NH^3 sous l'action de la potasse à une douce température.

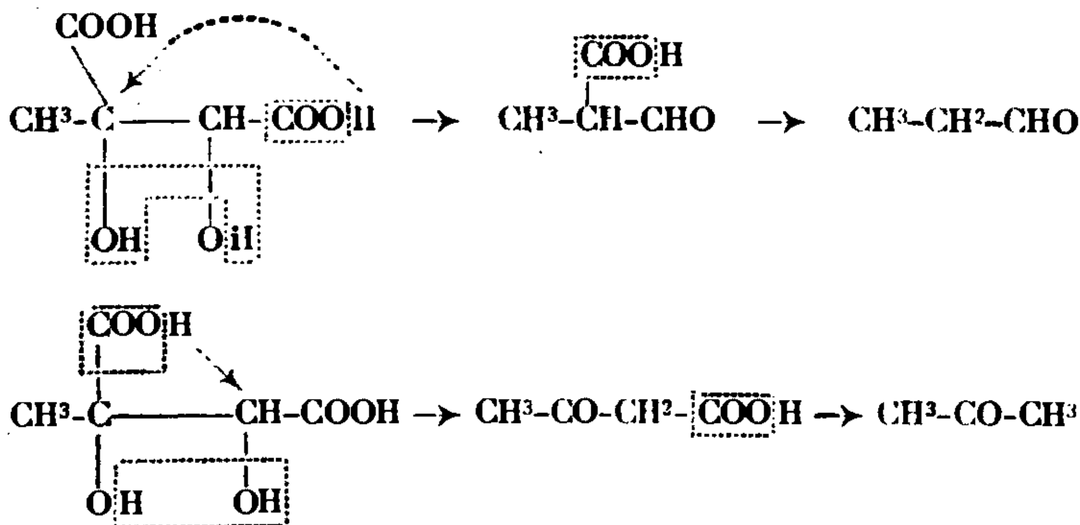
L'ammoniac recueilli par l'hydrolyse de $0^{gr},314$ de substance a été neutralisé par $21^{cc},65$ d'acide sulfurique décinormal ; d'ou N 0/0, 9,65, c'est-à-dire le nombre théorique.

Nous avons songé alors à utiliser systématiquement cette hydratation pour obtenir un diacide.

50 grammes d'éther méthylcyanoglycidique sont chauffés vers 70° dans un appareil distillatoire en présence de 200 cc. de potasse 4 *n*. Un dispositif permet d'opérer une distillation lente de l'eau vers 70°, et de recueillir afin de le doser l'ammoniac dégagé. On arrête l'opération lorsque le dégagement d'ammoniac est à peu près terminé (98 0/0 de la quantité théorique). On laisse alors refroidir le liquide non distillé, puis on lui ajoute 200 cc. d'acide sulfurique 4 *n* et deux volumes d'alcool à 95°. On filtre le précipité, et concentre le filtrat dans un bon vide. Le résidu très visqueux est incristallisable et indistillable ; nous en avons fait deux portions.

La première a été soumise à la décomposition thermique, et nous avons pu mettre en évidence parmi les produits de décomposition l'acide carbonique, l'aldéhyde propionique, l'acétone et l'eau.

Il est facile de rendre compte de la formation de ces corps si nous admettons que le résidu est formé par un acide méthyltartrique.



On a décrit l'une des formes isomériques de l'acide méthyltartrique (21). C'est un solide amorphe fondant vers 100° et donnant des sels d'argent et de plomb anhydre ; c'est avec ces maigres données que nous avons tenté l'identification.

De fait la seconde partie du résidu visqueux a été dissoute dans l'alcool méthylique ; on a séparé une petite quantité de sulfate de potassium non éliminé.

A la solution méthylique, on a ajouté lentement 10 volumes d'éther anhydre, il en est résulté un précipité amorphe, ayant l'apparence du mastic et trop hygroscopique pour pouvoir être manipulé à l'air libre ; il fond sans netteté à l'abri de l'air humide vers 80-100°, et se liquéfie à l'air humide en un verre très visqueux. Il se dissout difficilement dans les alcools, pas dans l'éther ; il est par contre extrêmement soluble dans l'eau et très soluble dans l'acide acétique.

Devant l'impossibilité d'une identification certaine de l'acide, nous avons cherché à préparer quelques sels. Nous avons donc dissous dans l'eau un acide amorphe reprécipité trois fois de sa solution méthylique par l'éther, puis nous avons neutralisé la solution aqueuse par la potasse en présence de phtaléine. Le sel de potassium très soluble dans l'eau cristallise assez mal, et semble peu susceptible d'une bonne purification; nous l'avons donc transformé par double décomposition, en partie en sel de plomb, en partie en sel d'argent, tous deux à peu près insolubles; les sels alcaliuoterreux semblent très solubles; le cuivre donne un sel complexe comme nous le verrons.

Sel de plomb. — Il fut obtenu par double décomposition entre le sel de K et le nitrate de Pb., c'est un précipité caillebоté peu soluble qui fut soigneusement lavé et séché, puis on y dosa le plomb.

0,944 de sel de Pb. ont donné 0,772 de sulfate, d'où Pb 0/0, 55,88 il faudrait 56,10 0/0 de plomb dans le méthyltartrate de plomb $C^5H^6O^6Pb$.

Sel d'argent. — Obtenu par action du nitrate d'argent sur le sel de K; précipité microcristallin, devenant à la lumière rose, puis violet, puis brun et enfin noir; il a été manipulé et desséché dans l'obscurité relative.

L'argent a été dosé par dissolution dans l'acide nitrique, puis dosage du nitrate au sulfocyanure. 0,2660 de sel d'argent ont exigé $14^{cc},00$ de sulfocyanure *n*/10 d'où Ag 0/0, 56,84. Comme la dissolution dans l'acide nitrique avait laissé un léger louche, nous avons voulu l'évaluer en dosant de nouveau l'argent à l'état de chlorure; nous avons alors obtenu 0,2011 de AgCl soit Ag 0/0, 56,90. Le poids de l'insoluble doit donc être considéré comme absolument négligeable, et le sel d'argent comme exempt d'halogène et de cyanure. Le méthyltartrate d'argent $C^5H^6O^6Ag^2$ contient 57,01 0/0 d'argent.

Les résultats analytiques confirment donc bien notre hypothèse sur la formule de l'acide. Nous avons cherché, raisonnant par analogie, des réactions du sel de potassium rapprochant notre acide de l'acide tartrique.

1° *Action du sulfate de cuivre.* — Il ne se fait aucun précipité, mais la coloration s'accentue et devient bleu franc. La liqueur ne précipite plus alors par la potasse qui en augmente encore la couleur. La liqueur bleu foncé ainsi obtenue se conduit comme la liqueur de Fehling vis-à-vis des réducteurs.

2° *Action des sels ferriques.* — Le réactif de Berg donne une belle coloration jaune d'or; on obtient en solution plus concentrée la même réaction, et le complexe ferrique ne précipite pas par action de la potasse.

3° *Action de la résorcine sulfurique.* — Il se produit à chaud une belle coloration rouge sang intense, très stable avec le temps.

4° *Action du β-naphtol sulfurique.* — On obtient une coloration bleu canard, puis une fluorescence verte intense; après refroidissement, on a en étendant d'eau une liqueur présentant tout à fait l'aspect d'une solution de fluorescéine (verte par réflexion, jaune orangé par transmission).

Ces 4 réactions donnent des résultats très semblables à ceux des réactions parallèles effectuées sur l'acide tartrique.

Nous avons vérifié qu'elles s'appliquent aussi à l'acide :



$$CH^3\text{-}C(CN)OH\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

Les deux dernières s'appliquent également à l'acide chloré :



$$CH^3\text{-}C(COOH)OH\text{-}CHCl\text{-}COOH$$

Il est en effet naturel d'attendre, surtout dans des réactions de condensation, un comportement semblable des trois dérivés.

Nous avons enfin tenté de préparer un acide méthyltartrique par les réactions suivantes :



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5 + CH^2COONa \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}C(OCOCH^3)H\text{-}COOC^2H^5$$

Ce corps a été bien identifié par M. Michon (communication personnelle).

Le diéther saponifié avec précaution a donné vraisemblablement l'acide :



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

qui n'a pu être isolé, n'étant pas distillable, ni cristallisable semble-t-il. Nous avons fixé sur cet acide l'acide cyanhydrique et hydrolysé le produit d'addition. Le résultat, corps sirupeux très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool méthylique et pas du tout dans l'éther a tous les caractères de notre acide méthyltartrique; nous l'avons purifié sommairement par précipitation au moyen de l'éther de la solution méthylique, puis transformé en sel de K. Ce sel précipite le nitrate d'argent, et le sel d'argent a les mêmes propriétés que le sel d'argent décrit ci-dessus; d'autre part, nous avons pu répéter sur le sel de K la plupart des réactions colorées exposées.

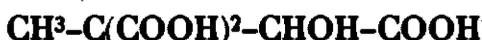
Nous avons dû nous contenter de ce faisceau de présomptions, reconnaissant que l'identification parfaite de corps appartenant à cette série, peu étudiée en somme, est extrêmement délicate; nous manquons de repères et les procédés ordinaires de l'analyse immédiate sont défaillants, de plus la confrontation rigoureuse des constantes physiques est impossible.

Il semble d'ailleurs que ce travail sur l'éther méthylcyanoglycidique soit loin d'avoir épuisé le sujet.

La conclusion sûre pour le moment est celle-ci.

Cet éther peut conduire aux dérivés méthyltartriques et non aux dérivés acétonedicarboniques comme le prétendent Haller et Held.

On peut d'ailleurs concevoir une addition d'acide cyanhydrique sur cet éther méthylcyanoglycidique; une telle addition conduirait à des dérivés de l'un des acides ci-dessous :



$$CH^3\text{-}C(COOH)^2\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

ou



$$CH^3\text{-}(COOH)OH\text{-}CH\text{-}(COOH)\text{-}COOH$$

c'est-à-dire *à des isomères de l'acide citrique, mais non à cet acide lui-même*. Bien que, suivant la méthode de Haller et Held nous n'eussions jamais rencontré ces dérivés, nous n'osons affirmer que ce n'est pas l'un d'eux qui a été pris par les auteurs pour le véritable acide citrique.

CONCLUSIONS.

Il est extrêmement improbable que Haller et Held aient obtenu l'acide citrique dans la synthèse qu'ils ont publiée. Si toutefois ils ont effectivement isolé cet acide, il est sûr qu'il ne dérive d'aucun des intermédiaires qu'ils ont décrits, mais d'une impureté qu'ils n'ont pas soupçonnée.

La chloration de l'éther acétylacétique, quelles que soient les conditions expérimentales, donne toujours un même corps, le dérivé α-chloré.

Le dérivé γ-chloré, préparé par d'autres méthodes, ne peut conduire à l'éther acétylacétique γ-cyané encore inconnu.

Le dérivé α-chloré, traité par KCN, quelles que soient les conditions expérimentales, donne non pas un dérivé cyané correspondant, mais un éther glycidique cyané, sans doute par l'intermédiaire d'une cyanhydrine.

Aucun des corps que nous venons de citer n'est susceptible de conduire à l'acide citrique.

Il convient d'ailleurs d'une façon générale de considérer avec une extrême méfiance les réactions des *cétones α-halogénées* dans lesquelles cet halogène se montre *très mobile*. Toutes les théories s'accordent en effet pour prévoir une très faible mobilité de l'halogène en α par rapport à CO, CN, COOR, etc., lorsque la réaction n'intéresse que l'halogène.

La mobilité de l'halogène est donc un indice certain de réaction complexe faisant intervenir la fonction cétone. Dans le cas où cette réaction complexe se réduit par son bilan à une double décomposition remplaçant l'halogène par un nouveau radical, cette réaction est presque toujours *anormale*, c'est-à-dire que le radical qui remplace l'halogène ne prend pas dans la molécule la place qu'occupait ce dernier.

Cette manière de voir explique d'ailleurs fort bien les nombreuses réactions anormales observées sur les cétones cycliques α-halogénées, ainsi que les réactions anormales des aldéhydes α-bromées, comme l'a montré M. Kirrmann (23).

(Laboratoire de la Faculté de Pharmacie de Nancy.)

BIBLIOGRAPHIE

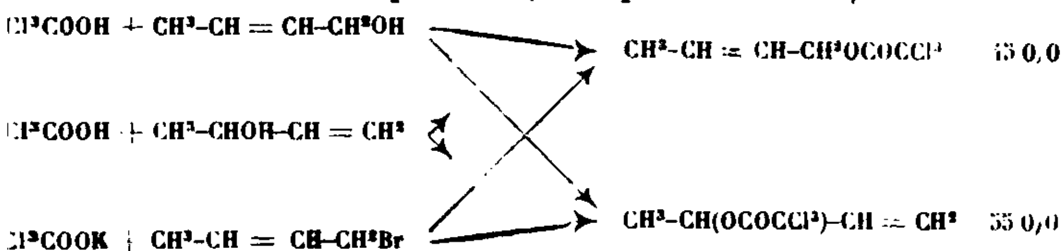
1. HALLER et HELD, *C. R.*, 1882, t. **95**, p. 135 et HELD. *Thèse Nancy*, 1882.
2. HALLER et HELD, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 516.
3. HALLER et HELD, *C. R.*, 1890, t. **111**, p. 647.
4. STEUDE, *Lieb. Ann.*, 1891, t. **261**, p. 29.
5. SCHIFFER et ZÜRCHER, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **250**, p. 288.

6. HANTSCH et SCHIFFER, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 715.
7. EPPRECHT, *Lieb. Ann.*, 1893, t. **278**, p. 69.
8. HALLER et HELD, *C. R.*, 1892, t. **114**, pp. 398-452.
9. HALLER et HELD, *Ann. de Chim.*, 1891, t. **23**, p. 145.
10. HANTSCH, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2339.
11. FAVREL, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 1312.
12. LESPIEAU, *C. R.*, 1904, t. **136**, p. 31 et *Bull. Soc. chim.* (9), 1911, p. 31.
13. FAVREL, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 194.
14. DOUGLAS ANDERSON BOWACK et A. LAPWORTH, *Proc. Chem. Soc.*, 1905, t. **21**, p. 27.
15. FAVREL, *C. R.* 1913, t. **156**, p. 1912.
16. WEDEL, *Lieb. Ann.*, 1883, t. **219**, p. 71.
17. MICHAEL et TISSOT, *D. ch. G.* (2), t. **24**, 1891, p. 2544.
18. FAVREL, *Ann. de Chim. Analyt.*, 1908, t. **13**, p. 177.
19. CHAUTARD, *Ann. de Chim.*, 1888, p. 182.
20. MOUREU, *Ann. de Chim.*, 1894 (2), t. **6**, p. 187.
21. MORAWSKI, *J. Pr.* (2), t. **10**, p. 88.
22. HALLER et HELD, *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 115.
23. KIRRMANN, *Ann. de Chim.* (10), t. **11**, 1929, p. 224.

N° 24. — Sur le mécanisme de la transposition allylique. 1. Réponse à un travail de M. Burton. 2. Nouvelles remarques sur la tautomérie; par Charles PRÉVOST.

(4.12.1930.)

1° Dans un travail vieux de deux ans (Charles Prévost, *Ann. Chim.* (10), 1928; t. **10**, p. 160), j'ai signalé que l'action de l'acide richloracétique en grand excès sur l'alcool crotylique et sur le méthylvinylcarbinol, ainsi que celle du trichloracétate de potassium sur le bromure de crotyle en milieu trichloracétique, conduisent toutes trois à un mélange de deux éthers; le trichloracétate e crotyle et le trichloracétate de méthylvinylcarbinyle, de composition centésimale identique: 45 0/0 du premier et 55 0/0 du second.



Les réactions sont effectuées entre 95 et 100°, et durent de 4 à heures. Entre ces limites, le temps influe peu sur le rendement, s progrès de la réaction étant bientôt compensés et au delà par résinification des éthers. Le rendement en mélange des deux hers oscille entre 40 et 50 0/0.

J'expliquais l'identité des résultats par la théorie de la *synionie* Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 998). Dans les verses réactions, nous avons en présence, dans des conditions

physiques très voisines, des ions CCl^3COO^- et des ions $CH^3-CH^+-CH^--CH^{2+}$, et le résultat, ne dépendant que de la nature de ces ions, ne change pas avec les molécules qui les produisent ; il doit être le même dans les trois cas.

M. Burton (*Chem. Soc.*, 1930, t. **2**, p. 248) a repris l'éthérification du méthylvinylcarbinol par l'acide trichloracétique, et ses résultats expérimentaux sont en bon accord avec les miens ; il détermine le rapport des quantités d'éthers trouvées, avec précision, et arrive au nombre 45/55.

Mais l'auteur propose une autre explication des faits ci-dessus : pour lui, il n'est pas du tout prouvé que les éthers prennent naissance dans le rapport 45/55, la constance de ce nombre ne serait que la conséquence d'une isomérisation partielle, postérieure à la formation des éthers, ramenant la composition finale à celle qui correspond à un état d'équilibre.

M. Burton appuie sa façon de voir sur deux expériences : il a montré que les deux éthers trichloracétiques, préalablement bien séparés, sont ramenés l'un et l'autre, par 6 heures d'ébullition dans l'anhydride acétique, à un mélange de composition 45/55, c'est-à-dire identique à celui fourni par les réactions de formation.

Ce résultat ne m'a pas trop surpris, mais il m'a incité à étudier de plus près les possibilités d'isomérisation des éthers trichloracétiques dans des conditions moins éloignées de celles de leur formation.

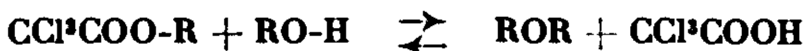
J'avais déjà vérifié autrefois que chacun des deux éthers pris à l'état pur n'était pas isomérisé, du moins de façon sensible entre 100 et 130°, mais la présence de solvant pouvait modifier les choses.

J'ai donc chauffé d'une part le trichloracétate de crotyle, d'autre part son isomère, pendant 8 heures à 100° en présence de toluène ; je n'ai pu déceler aucune modification des réactifs mis en jeu.

J'ai repris les mêmes essais avec l'acide trichloracétique anhydre comme solvant ; il se produit alors une résinification importante des éthers, et la partie récupérée est partiellement isomérisée. En partant de la trichloracétique primaire, on arrive ainsi à un mélange 75/25 environ ; en partant de l'autre à un mélange 15/85 environ. Ne faisant état que de la partie récupérable des éthers, on voit que l'équilibre est encore loin d'être atteint dans ces conditions, voisines pourtant de celles où les éthers prennent naissance dans leurs préparations.

Pour me rapprocher davantage des conditions de l'éthérification, j'ai repris ces derniers essais en ajoutant cette fois 10 0/0 d'eau à l'acide trichloracétique. Après 8 heures de chauffage à 100°, j'ai trouvé que les parties récupérables des éthers avaient respectivement les compositions 55/45 et 30/70 environ. L'isomérisation est donc cette fois assez avancée, mais l'impossibilité de récupérer tout l'éther mis en jeu enlève à ces chiffres une partie de leur valeur. Nous ne pouvons faire état de la différence pourtant notable des rapports 55/45 et 30/70 pour affirmer à coup sûr que l'hypothèse de M. Burton est insuffisante pour expliquer la constance du rapport trouvé dans les éthérifications.

Toutefois, en présence d'acide trichloracétique aqueux, un fait nouveau apparaît : dans les têtes de la rectification des éthers récupérés, on peut mettre en évidence des *éthers oxydes* en quantité non négligeable ; or ceux-ci exigent pour se former la présence simultanée de trichloracétines et d'*alcools* :



$$CCl^3COO\text{-}R + RO\text{-}H \rightleftarrows ROR + CCl^3COOH$$

Les 10 0/0 d'eau interviennent donc pour saponifier une partie des éthers ; les alcools ainsi formés sont en partie employés à la formation des éthers-oxydes en partie rééthérifiés.

Il est donc impossible de se rapprocher des conditions expérimentales de l'éthérification sans réaliser, du moins partiellement ce phénomène ; les derniers essais n'ont donc aucune valeur discriminante pour préciser les conditions réelles de l'isomérisation pendant l'éthérification.

Quant à l'action du bromure de crotyle sur le trichloracétate de potassium, elle fut effectuée dans l'acide trichloracétique en l'absence d'eau ; elle n'a duré que 4 heures ; l'isomérisation dans ces conditions est beaucoup trop lente pour expliquer la composition du mélange d'éthers trouvé en admettant que la réaction initiale ne donne que l'un d'eux ; il faut considérer celle-ci comme anormale et susceptible d'une double évolution.

L'expérience de M. Burton ne lui donne pas le droit de s'inscrire en faux contre l'explication que j'ai donnée ; en effet le mécanisme qu'il préconise est impuissant à rendre compte d'au moins une des préparations ; en ce qui concerne les autres, les deux éthérilications directes, nous pouvons rester l'un et l'autre sur nos positions, n'ayant ni l'un ni l'autre d'argument crucial, nous sommes contraints tous deux de raisonner par analogie. M. Burton a pour lui le fait que les éthers s'isomérisent à l'ébullition dans l'anhydride acétique; j'ai pour moi l'anomalie presque absolument générale des réactions des composés allyliques, dûment constatée dans d'autres exemples où il a été possible de montrer que les produits de la réaction résistent indéfiniment à l'isomérisation dans le milieu même où ils prennent naissance ; je ne citerai que la saponification du bromure de crotyle par l'eau à 100° en présence de carbonate de potassium (Ch. Prévost, *Ann. Chim.*, (10), 1928, t. **10**, p. 153).

Remarquons que l'on peut envisager deux mécanismes pour l'éthérification par l'acide trichloracétique: l'un dans lequel les alcools perdent leur oxhydrile.



$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}\ .\ OH + CCl^3COO\ .\ H = \ldots$$

l'autre dans lequel ils perdent leur hydrogène :



$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}O\ .\ H + CCl^3CO\ .\ OH = \ldots$$

J'ai développé par ailleurs (*loc. cit.*) des arguments en faveur du premier.

Si toutefois nous admettons le second, il nous faut voir dans les éthérifications deux réactions normales donnant un seul éther ;

nous devons donc adopter la manière de voir de M. Burton pour expliquer les résultats expérimentaux.

Mais la transformation réciproque des deux trichloracétines se fait certainement par transposition de l'ion CCl^3COO^- ; puisque celle-ci est facile, il faut admettre que les ions qu'elle met en jeu : $CH^3\text{-}CH^+\text{-}CH^-\text{-}CH^{2+}$ et CCl^3COO^- se forment facilement ; il est alors illogique d'admettre pour l'éthérification le second mécanisme.

Le premier mécanisme est-il celui de l'éthérification trichloracétique des alcools saturés ? Nous ne pouvons le conclure car l'oxhydrile des alcools saturés a une mobilité bien inférieure à celle de l'oxhydrile allylique. L'importance de la question en suspens est donc restreinte, puisque sa solution n'est pas susceptible de généralisation.

2° En l'absence de solvant, ou dans des solvants tels que le toluène, les trichloracétines sont *mésomères*, tout au moins jusqu'à 100°. Comme je l'ai dit en énonçant les lois de la synionie (*Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 999), les mésomères peuvent devenir *desmotropes* lorsque les conditions physiques se modifient dans le sens qui augmente la mobilité des ions ; ces modifications favorables sont l'élévation de température, la dissolution dans un solvant de forte constante diélectrique, conditions réalisées avec succès par M. Burton, emploi de l'anhydride acétique ($K = 20,5$), température voisine de 140°. C'est pourquoi j'ai dit que le résultat ne m'a nullement surpris.

Ne pouvons-nous tirer aucune conclusion du fait que la composition de l'allélotrope est identique à la composition du résultat d'une réaction de formation.

Tout d'abord, cet exemple n'est pas isolé. Les deux alcools :



$C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH$ et $C^2H^5\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2$

conduisent par éthérification dans des conditions très diverses à un mélange de deux dichlorures primaire et secondaire dans lequel les constituants sont en proportions sensiblement égales (Ch. Prévost, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 1053).

Ces chlorures, mésomères jusque vers 140° en l'absence de solvants et de catalyseur, s'isomérisent partiellement en présence d'une trace d'eau dès 100°, et seuls à 175° ; la composition des allélotropes obtenus à 100°, à 175°, à 225° correspond à des quantités à peu près égales des constituants, mais varie cependant légèrement avec la température. En admettant qu'en ce qui concerne les trichloracétines, la précision de la coïncidence entre la composition de l'allélotrope et celle des produits d'éthérification n'est que fortuite, nous avons bien là deux phénomènes du même genre.

Nous allons en rendre compte théoriquement.

Supposons que nous puissions effectuer une même réaction ou des réactions synioniques dans des milieux très voisins et à des températures différentes ; nous supposerons mésomères les produits de la réaction.

Celle-ci se fait par l'intermédiaire d'un iou tripolaire :



$$R\text{-}CH^{+}\text{-}CH^{-}\text{-}CH^{2+} \qquad (I)$$

et d'un ion négatif que nous appellerons X^{-}.

Appelons p et q les probabilités pour l'ion X^{-} de saturer ou le pôle positif primaire, ou le pôle positif secondaire de l'ion tripolaire ; le rapport des rendements en produits :



$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^{2}X \qquad (II)$$



et $$R\text{-}CHX\text{-}CH{=}CH^{2} \qquad (III)$$

sera évidemment $\frac{p}{q}$. Nous pouvons étudier la variation de $\frac{p}{q}$ en fonction de la température, et nous obtiendrons ainsi une courbe dite *courbe de mésomérie.*

Supposons maintenant qu'à partir d'une température T_0 les mésomères deviennent desmotropes dans un milieu très voisin du milieu réactionnel précédent ; à partir de cette température, l'étude de la courbe de mésomérie n'a plus de sens.

Mais la tautomérisation des formes II et III se fait certainement par ionisation de X^{-} sur l'une ou l'autre de ces formes, avec apparition de l'ion tripolaire I. Soit $\frac{P}{Q}$ le rapport des poids d'isomères II et III au moment de l'équilibre, α et β les vitesses d'ionisation de II et III ; le rapport du nombre d'ions I provenant de H au nombre d'ions provenannt de III sera $\frac{P\alpha}{Q\beta}$.

La désactivation de ces ions fournit de nouvelles molécules II et III dans le rapport $\frac{p}{q}$, et puisque l'équilibre est réalisé, on a : $\frac{P\alpha}{Q\beta} = \frac{p}{q}$.

Supposons maintenant que X soit également mobile dans II et dans III. Nous avons alors : $\alpha = \beta$, donc $\frac{P}{Q} = \frac{p}{q}$.

Cette dernière hypothèse est entièrement gratuite jusqu'ici, mais elle sera peut-être susceptible de vérifications expérimentales ultérieures. En l'admettant, nous voyons que la variation de $\frac{P}{Q}$ en fonction de T, représentée par la *courbe de desmotropie* qui peut être établie expérimentalement, est identique à la variation de $\frac{p}{q}$.

Les courbes de mésomérie et de desmotropie représentent donc, dans des intervalles de température différents la variation d'une même fonction :

$$\frac{p}{q} = f(T)$$

ce sont donc deux portions d'une seule et même courbe.

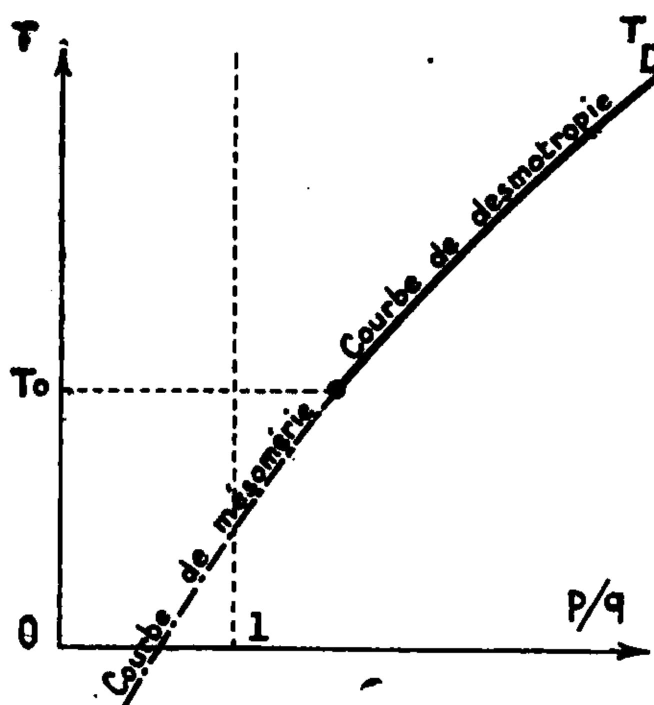


Fig. 1.

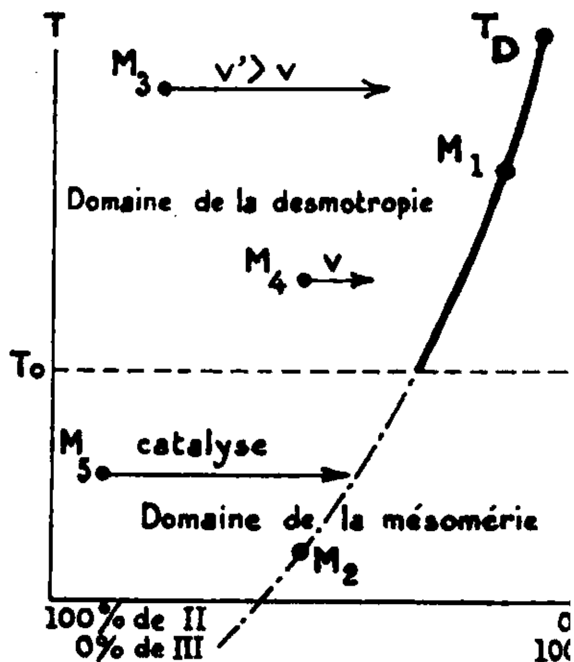


Fig. 2.

Nous pouvons tracer des courbes $\frac{p}{q} = f(T)$ telles que celle de gauche.

Au-dessus de la température T_0, d'ailleurs assez mal définie en réalité et jusqu'à la température T_D de décomposition notable de l'isomère le plus fragile, nous avons la courbe de desmotropie ; au-dessous de T_0, c'est la courbe de mésomérie. Il est toutefois plus commode de représenter la courbe d'équilibre sur un diagramme en 0/0 des isomères II et III, ce qui revient à étudier p en fonction de T ($p + q = 1$); c'est ce que nous avons fait à droite.

Tout point M du diagramme représente un mélange d'isomères II et III à une température T. Un tel mélange est stable en des points tels que M_1 ou M_2 situés sur l'une des courbes ; il est instable en des points tels que M_3 ou M_4 situés en dehors de la courbe dans le domaine de la desmotropie ; la vitesse initiale de retour à l'équilibre est alors d'autant plus rapide que T est plus élevée, et que le point est plus éloigné de la courbe de desmotropie.

Un point tel que M_5, en dehors de la courbe, mais situé dans le domaine de la mésomérie correspond à un équilibre métastable que l'intervention d'un catalyseur peut faire cesser, soit par une exaltation toute physique de la mobilité des ions, soit par intervention chimique en une réaction synionique réversible.

Des mesures précises sur les états d'équilibre d'un couple d'isomères synioniques sont nécessaires pour montrer la justesse de ces vues; j'ai l'intention de les entreprendre. Jusqu'ici, je ne puis fournir que des chiffres peu précis, relatifs aux chlorures C^2H^5-CH=CH-CH^2Cl et C^2H^5-CHCl-CH=CH^2.

Ces chiffres se rapportent à des réactions de formation dans des

milieux différents, et à des isomérisations dans des conditions diverses.

Ils permettent de fixer 5 points du diagramme.

Point M_1. Composition du mélange provenant de l'éthérification de l'éthylvinylcarbinol par HCl aqueux à 0°. Chlorure primaire, 48 à 47 0/0.

Point M_2. Composition du mélange provenant de l'éthérification de l'éthylvinyicarbinol par PCl^3 à 45°. Chlorure primaire, 48 à 52 0/0.

Point M_3. Equilibre après isomérisation catalytique par l'eau à

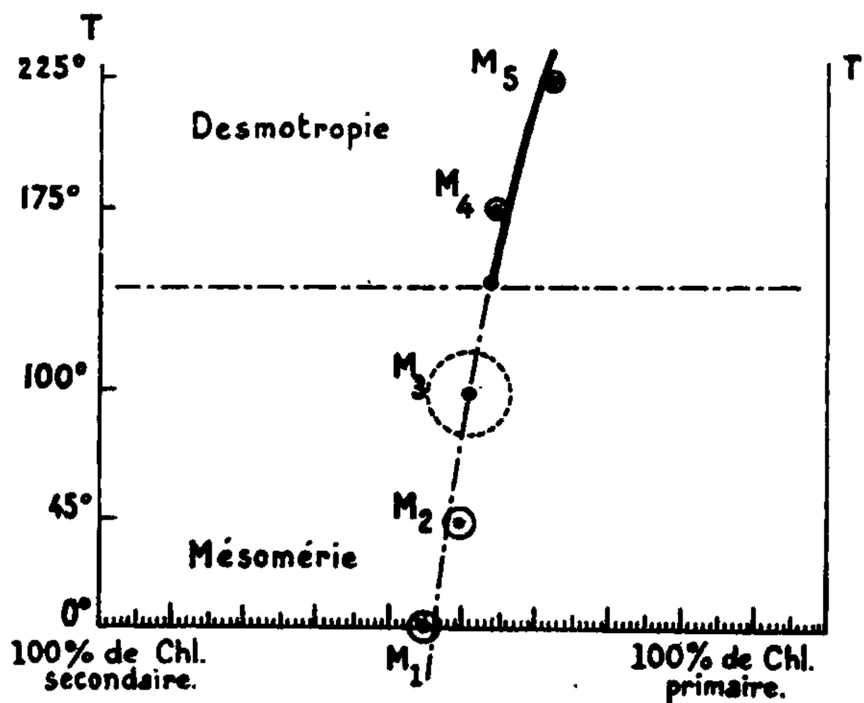


Fig. 3.

100°. Quantité à peu près égales des deux chlorures, difficile à apprécier exactement à cause de la présence d'alcools qui gênent la rectification.

Point M_4. Allélotrope à 175° sous pression sans solvant. Chlorure primaire: 53 à 55 0/0.

Point M_5. Le même allélotrope à 225°. Chlorure primaire : 60 à 62 0/0.

Malgré la différence des milieux réactionnels, les 5 points se placent facilement sur une courbe d'allure normale.

Ce fait montre que l'influence du milieu est bien moins importante que celle de la température. Ce point différencierait la tautomérie des composés allyliques de celle des énols et des cétones. En effet un tel équilibre est très sensible au milieu et la composition de l'allélotrope varie beaucoup avec le solvant.

Si les chiffres publiés ci-dessus n'ont pas une valeur suffisante pour appuyer ma théorie, ils permettent du moins une conclusion. Dans de très grands intervalles de température, la composition du mélange correspondant à l'équilibre stable a fort peu varié ; le

milieu n'a pas eu non plus une influence notable; il est permis de penser qu'il en est de même pour les trichloracétines du méthylvinylcarbinol et de l'alcool crotylique. Ceci expliquerait que la composition de leur mélange correspondant à l'équilibre stable à 100° en solution trichloracétique soit la même que celle de l'allélotrope à 140° dans l'anhydride acétique.

(Laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure et de la Faculté de Pharmacie de Nancy.)

N° 25. — Influence de l'humidité sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales; par M. H. MURAOUR.

(9.12.1930.)

Dès ses premières recherches M. Vieille a mis en évidence l'influence considérable que l'humidité exerce sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales. De ses expériences effectuées sur des poudres à la nitrocellulose pure (poudres B) il a tiré la conclusion que l'addition de 1 0/0 d'humidité abaisse d'environ 13 0/0 la vivacité de combustion.

L'influence de l'humidité est donc considérable.

Est-il possible de donner de ces phénomènes une interprétation théorique?

Reprenons une hypothèse que nous avons déjà formulée : la poudre brûle parce qu'elle est portée à sa température de décomposition par le choc des molécules gazeuses déjà dégagées. Il est bien évident que si la poudre est humide les gaz chauds auront à fournir à la poudre une plus grande quantité d'énergie. Essayons de chiffrer le nombre de calories nécessaires pour décomposer la poudre et le nombre de calories supplémentaires que les gaz doivent apporter si la poudre est additionnée de 1 0/0 d'humidité.

Pour calculer le nombre de calories nécessaires pour décomposer 1 gramme d'une poudre colloïdale sèche il nous faut connaître :

1° Sa température de décomposition;

2° Sa chaleur spécifique.

D'après de nombreux essais que nous avons exécutés en collaboration avec M. Michel Lévy, essais sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir, la température de décomposition de toutes les poudres colloïdales est très voisine de 200°. La chaleur spécifique de ces poudres a été déterminée par M. Prettre au Laboratoire du Pr Pascal, elle est d'environ 0,337 pour les poudres du type sans dissolvant et d'environ 0,270 pour les poudres du type poudre B, elle est donc nettement différente pour ces deux types de poudre.

A partir d'une température initiale de 20° le nombre des calories qu'il faudra fournir à 1 gr. de poudre pour la porter à sa température de décomposition, soit 200°, sera de :

60,6 petites calories pour une poudre du type SD
48,6 — — — — poudre B

Ajoutons à ces poudres 1 0/0 d'humidité, les gaz chauds auront à fournir en supplément le nombre de calories nécessaires pour porter l'eau contenue dans la poudre de 20° à 200°. Malgré les pressions considérables qui règnent dans la bombe, pressions qui dépassent 2000 kgr. par cm² et qui sont très supérieures à la pression critique de la vapeur d'eau (225 kgr.) et bien que la température de 200° soit inférieure à la température critique de l'eau (374°) nous devons admettre que l'eau en s'échauffant jusqu'à 200° est *vaporisée*. En effet, les gaz qui échauffent la poudre sont à une température très élevée (1), la vapeur d'eau n'y existe pas à l'état de vapeur saturante mais à l'état de véritable gaz. L'eau contenue dans la poudre et qui s'échauffe progressivement jusqu'à 200° doit donc se transformer en vapeur. Or, pour transformer 1 gr. d'eau à 20° en vapeur à 200°, les gaz ont à apporter 647 petites calories soit pour 1 gr. de poudre à 1 0/0 d'humidité un apport supplémentaire nécessaire de 6,47 petites calories.

Or, pour décomposer 1 gr. de SD il faut 60,6 calories gr. l'addition de 1 0/0 d'humidité doit donc augmenter de :

$$\frac{6,47 \times 100}{60,6} = 10,7\ 0/0$$

l'énergie nécessaire à la décomposition de la poudre :

Dans le cas de la poudre B l'énergie nécessaire sera augmentée de :

$$\frac{6,47 \times 100}{48,6} = 13,3\ 0/0$$

Nous négligeons dans ce calcul le fait que la température des gaz émis est légèrement abaissée par la présence de 1 0/0 de vapeur d'eau.

Comparons maintenant ces chiffres calculés avec les chiffres expérimentaux. Comme mesure de l'énergie nécessaire pour décomposer la poudre nous prendrons le $\int pdt$, c'est-à-dire l'aire totale de la courbe pression temps.

Le $\int pdt$ est proportionnel au *n/b* total de chocs moléculaires reçus par 1 cm² de la surface de la poudre, c'est-à-dire que, si nous admettons que la température des gaz est invariable, il est proportionnel à l'énergie reçue par 1 cm² de la surface de la poudre pendant toute la durée de la combustion.

Dans les expériences dont nous allons parler nous avons substitué à $\int pdt$ la constante K_1 qui lui est proportionnelle (2).

(1) Pour une poudre de composition normale la température finale des gaz, lorsque les réactions sont terminées, peut dépasser 2500°. Même si, dans la couche de passage qui échauffe la poudre, les réactions sont encore incomplètes la température atteinte dans cette couche n'en est pas moins certainement très élevée.

Essais exécutés sur des poudres du type sans dissolvant.

Nous avons opéré avec des poudres tubulaires qui n'avaient pas été séchées en fabrication. Pour toutes ces poudres deux séries de charges ont été constituées avec des prélèvements exécutés sur les mêmes brins. Les charges de la première série ont été placées sous cloche en atmosphère sèche (sur NaOH) à la température ordinaire, chaque charge de la seconde série a été enfermée dans un pèse filtre à bouchon rodé qui a été ensuite paraffiné. Après une durée de conservation qui a varié suivant les échantillons de 2 à 4 mois les deux séries ont été pesées à nouveau et tirées dans la bombe Vieille en alternant les coups (un tir de poudre sèche, un tir de poudre humide etc.). Le tàux d'humidité était fourni par la différence de poids entre les charges prélevées sur les mêmes brins et conservées soit en atmosphère sèche soit en récipient paraffiné (3). A noter que dans ces derniers récipients les variations de poids ont été négligeables.

Voici les résultats obtenus. (Le détail des expériences figure dans le tableau 1 annexé à cette note.)

Echantillon A 82

Composition :	Mélange 66 coton poudre à 11,7 0/0 d'azote et 25 nitroglycérine	90,25
	Diéthyldiphénylurée symétrique	2,00
	Phtalate d'éthyle	7,75

Etirage 7,0/3,65; épaisseur d'étirage, 1mm,675.
Humidité, 1,61 0/0.
K_1 de la poudre humide, 194,9.
K_1 de la poudre sèche, 167,3. Différence, 27,6.
Soit pour 1 0/0 d'humidité une augmentation de K_1 de 10,2 0/0.

Echantillon A 59

Composition :	Mélange 66 coton poudre à 11,7 0/0 N et 25 nitroglycérine	90,25
	Diéthyldiphénylurée symétrique	9,75

(2) Pour déterminer K_1 on divise la pression maximum par le coefficient angulaire de la droite tracée en prenant pour abscisse le temps et pour ordonnées les logarithmes népériens des pressions (pour éviter les décimales on divise la pression maximum par le quotient de la différence des logarithmes népériens des pressions par la différence des temps multipliée par 100. Le K_1 est proportionnel au $\int pdt$, mais il est légèrement plus grand que celui-ci, il est équivalent au $\int pdt$ d'une poudre idéale brûlant sans donner naissance aux perturbations observées au début et à la fin du tracé, Avec le mode de calcul choisi le K_1 est égal au $\int pdt$ idéal exprimé en kgr./cm² secondes et multiplié par 10. Ainsi un K_1 de 286 correspond à un $\int pdt$ idéal de 28,6 kgr./cm². secondes.

(3) On observera qu'avec le mode opératoire choisi le poids de poudre sèche était le même dans les deux séries d'essais.

Etirage, 9',00/45 ; épaisseur d'étirage, 2mm,25.
Humidité, 2,44 0/0.
K_1 de la poudre humide 260,4.
K_1 de la poudre sèche, 208,0. Différence, 52,4.
Soit pour 1 0/0 d'humidité, uue augmentation de K_1 de 10,3 0/0.

Echantillon A 79.

Composition :	Mélange 60 coton poudre à 11,7 0/0 N et 25 nitroglycérine	85
	Diéthyldiphénylurée symétrique	15

Etirage, 10,0/4,44 ; épaisseur d'étirage, 2,80.
Humidité, 2,23 0/0.
K_1 de la poudre humide, 410,4.
K_1 de la poudre sèche, 327,4. Différence, 83,0.
Soit pour 1 0/0 d'humidité une augmentation de K_1 de 11,4 0/0.

Echantillon A 81.

Composition :	Galette coton poudre à 11,7 0/0 N 66, nitroglycérine 25	90,25
	Diéthyldiphénylurée symétrique	9,75

Etirage, 9,0/4,75 ; épaisseur d'étirage, 2mm,125.
Humidité, 2,15 0/0.
K_1 de la poudre humide, 275,6.
K_1 de la poudre sèche, 220,4. Différence, 55,2.
Soit, pour 1 0/0 d'humidité, une augmentation du K_1 de 11,65 0/0.

Echantillon A 40.

Composition :	Galette 66 coton poudre à 11,7 0/0 N, 25 Nitroglycérine	90,27
	Diéthyldiphénylurée symétrique	9,73

Etirage, 9,00/4,70 ; épaisseur d'étirage, 2mm,15.
Humidité, 2,23 0/0.
K_1 de la poudre humide, 237,4.
K_1 de la poudre sèche, 192,3r Différence, 45,1.
Soit, pour 1 0/0 d'humidité, une augmentation du K_1 de 10,5 0/0.

La moyenne générale des essais exécutés sur les poudres du type sans dissolvant donne pour 1 0/0 d'humidité une augmentation du K_1 de 10,8 0/0.

Essais exécutés sur des poudres du type B.

Nous avons opéré sur des poudres en lamelles. Par suite de la présence du solvant (alcool-éther) nous ne pouvions utiliser ici le même mode opératoire que pour les poudres SD. Nous avons opéré de la façon suivante : deux séries de charges, prélevées sur les mêmes brins, ont été préalablement séchées pendant plusieurs mois en atmosphère sèche (NaOH et H^2SO^4) à la température ordinaire. Une de ces séries a été ensuite placée sous une cloche dont l'atmosphère était saturée de vapeur d'eau. Après plusieurs mois

Influence de l'humidité sur la vitesse de combustion de poudres colloïdales.

Note annexe N° 1

Poudre humide			K_1	Poudre séchée			K_2
N° de l'expérience	Poids de poudre	Pression max.		N° de l'expérience	Poids de poudre	Pression max.	
Echantillon (A 82)							
5214	29.320	2020	186,7	5215	28.990	2045	164,8
5222	29.500	2025	201,8	5223	29.069	2025	169,2
5242	29.500	1987	203,7	5243	28.962	2012	166,8
5244	29.500	2016	203,6	5245	29.960	2012	167,8
5246	29 415	2016	178,5	5247	28.920	2016	168,0
Moy.	29.447	2013	194,9	Moy.	28.980	2022	167,3

Différence de poids, 29.417 — 28.980 = 0.467 soit 1,61 0/0 d'humidité.
Différence des K_1, 194,9 — 167,3 = 27,6.

Echantillon (A 59)							
5085	29.516	1983	246,7	5086	28.823	2012	203,6
5087	29.495	1979	270,0	5088	28.810	2000	211,6
5089	29.510	1975	254,9	5090	28.809	2008	212,3
5091	29.535	1966	270,0	5092	28.801	1996	204,5
Moy.	29.514	1976	260,4	Moy.	28.811	2004	208,0

Différence de poids, 29.514 — 28.811 = 0.703 soit 2,44 0/0 d'humidité.
Différence des K_1, 260,4 — 208,0 = 52,4.

Echantillon (A 79)							
5207	29.535	1824	412,0	5208	28.840	1824	323,2
5216	29.470	1824	419,3	5217	28.841	1820	325,7
5224	29.515	1816	401,8	5225	28.908	1820	328,1
5228	29.510	1816	408,4	5229	28.807	1816	337,8
Moy.	29.507	1820	410,4	Moy.	28.849	1815	327,4

Différence de poids, 29.507 — 28.849 = 0.658 soit 2,23 0/0 d'humidité.
Différence des K_1, 410,4 — 327,4 = 83,0.

Echantillon (A 81)							
5211	29.490	2004	276,6	5212	28.853	1987	220,5
5220	29.544	1979	277,0	5221	28.852	1975	217,2
5236	29.440	2000	281,2	5237	28.882	2000	223,4
5238	29.503	1991	274,1	5239	28.888	2012	226,9
5240	29.490	1991	269,1	5241	28.880	2004	214,0
Moy.	29.493	1993	275,6	Moy.	28.871	1996	220,4

Différence de poids, 29.493 — 28.871 = 0.622 soit 2,15 0/0 d'humidité.
Différence des K_1, 275,6 — 220,4 = 55,2.

Poudre humide				Poudre sèche			
N° de l'expérience	Poids de poudre	Pression max.	K_1	N° de l'expérience	Poids de poudre	Pression max.	K_1
Echantillon (A 40)							
4853	29.544	2045	232,0	4985	28.892	2033	192,3
4854	29.541	2041	239,7	4986	28.907	2033	193,3
4855	29.514	2033	240,5	1987	28.896	2033	191,4
Moy.	29.544	2040	237,4	Moy.	28.898	2033	192,3

Différence de poids, 29.541 — 28.898 = 0.646 soit 2,23 0/0 d'humidité.
Différence des K_1, 237,4 — 192,3 = 45,1.

Influence de l'humidité
sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales.

Note annexe N° 2

Poudre humide — 4 mois en atmosphère séche 2 mois en atmosphère saturée de vapeur d'eau.				Poudre sèche — 6 mois en atmosphère sèche.		
N° de l'expérience	K_1	Poids de la charge	BM[7]	N° de l'expérience	K_1	Poids de la charge
5504	169,3	30,470		5503	103,7	28,986
5506	184,5	30,653		5505	105,0	29,010
5508	184,8	30,648		5507	105,6	29,020
5510	179,2	30,709		5509	98,0	28,987
Moy.	179,4	30,620		Moy.	103,1	29,001

Différence de poids, 1,613 — Humidité. 5,57 0/0
Différence des K_1, 76,3.

3 mois en atmosphère sèche, 1 mois 21 jours en atmosphère saturée de vapeur d'eau.			BM[2]	4 mois 21 jours en atmosphère sèche.		
5200	49,2	30,145		5199	34,0	29,218
5202	50,3	30,180		5101	34,0	29,220
5204	52,4	30,188		5203	37,6	29,215
5206	47,2	30,173		5205	35,7	29,208
Moy.	49,8	30,172		Moy.	35,3	29,215

Différence de poids, 0,957 — Humidité, 3,29 0/0
Différence des K_1, 14,5.

les charges des deux séries ont été pesées (la différence de poids donnait l'humidité) puis tirées à la bombe en alternant (nn tir de poudre humide, nn tir de poudre sèche etc.) Voici les résultats obtenus. (Le détail des expériences figure dans le tableau 2 annexé à cette note.)

Poudre BM[7].

K_1 de la poudre sèche 103,1

K_1 de la poudre à 5,57 0/0 d'humidité. 179,4 Différence, 76,3.

Augmentation du K_1 pour 1 0/0 d'humidité : 13,28 0/0.

Poudre BM[2].

K_1 de la poudre sèche 35,3

K_1 de la poudre à 3,29 0/0 d'humidité. 49,8 Différence, 14,5.

Augmentation du K_1 pour 1 0/0 d'humidité : 12,49 0/0.

La moyenne des deux séries d'essais exécutées sur ces poudres B donne pour 1 0/0 d'humidité une augmentation du K_1 de 12,88 0/0.

Conclusions

En résumé ces essais indiquent que 1 0/0 d'humidité a pour effet :

d''augmenter de 10,8 0/0 le $\int_c$pdt d'une poudre du type sans dissolvant.
— 12,9 0/0 — — — poudre B.

Or, d'après la théorie formulée au début de cette note une addition de 1 0/0 d'humidité devrait produire :

une augmentation de 10,7 0/0 du $\int_c$pdt d'une poudre sans dissolvant.
— 13,3 0/0 — — type poudre B.

L'accord entre la théorie et l'expérience peut être considéré comme satisfaisant.

N° 26. — Etude de la constitution du cholestérol (14e Mémoire). Cholestérylbenzoïne; E. MONTIGNIE.

(13.12.1930.)

Une molécule de benzoïne se combine à une molécule de cholestérol pour donner l'o-cholestérylbenzoïne.

On dissout 1gr,50 de benzoïne et 2gr,70 de cholestérol dans 50 gr. de chloroforme, en maintenant la solution au bain-marie à 50°, on fait passer dans le liquide un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation. On évapore ensuite à sec au bain-marie, reprend par l'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement il se dépose des petits cristaux d'o-cholestérylbenzoïne d'après la réaction :

$$C^6H^5\text{-CHOH-CO-}C^6H^5 + C^{27}H^{45}OH = H^2O + C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OC^{27}H^{45}}{CH}\text{-CO-}C^6H^5$$

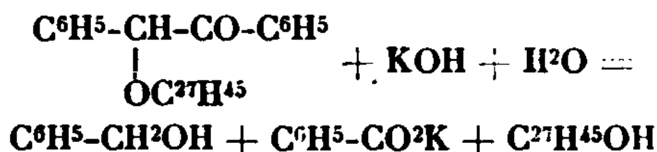
La réaction ne se produit pas en chauffant une demi-heure à l'ébullition le mélange suivant :

Aldéhyde benzoïque	2 gr.
Alcool à 95°	10
Cyanure de potassium	0,20
Cholestérol	1
Eau	5

La benzoïne à l'état naissant formée dans cette réaction ne se combine pas au cholestérol. Il faut nécessairement faire agir HCl gazeux, qui sert d'agent de condensation.

L'*o*-cholestérylbenzoïne fond à 117°. Elle donne la réaction de Libermann, coloration bleue puis verte. Avec le brome en solution dans l'acide acétique on obtient des cristaux de bromure fusibles à 96-97°.

La potasse alcoolique la décompose à l'ébullition (durée 1 heure) en cholestérol, benzoate de potassium, alcool benzylique suivant l'équation :



$$\underset{\displaystyle |\atop OC^{27}H^{45}}{C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5} + KOH + H^2O =$$

$$C^6H^5\text{-}CH^2OH + C^6H^5\text{-}CO^2K + C^{27}H^{45}OH$$

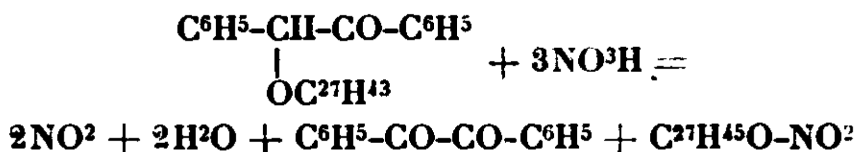
Pour 1gr,221 d'*o*-cholestérylbenzoïne $C^{41}H^{56}O^2$ mis en réaction nous avons obtenu 0gr,805 de cholestérol.

Calculé pour $C^{41}H^{56}O^2$ — cholestérol libéré 0,813.

Nous avons donc bien obtenu l'o-cholestérylbenzoïne résultant de l'union d'une molécule de benzoïne et d'une molécule de cholestérol.

Cette benzoïne donne avec la phénylhydrazine une phénylhydrazone fusible à 104° ; avec l'hydroxylamine, une cétoxime fusible à 125° et avec la semicarbazide, une semicarbazone fusible à 143°.

L'o-cholestérylbenzoïne est détruite par l'acide azotique concentré à chaud en donnant du benzile et du nitrocholestérol :



$$\underset{\displaystyle |\atop OC^{27}H^{43}}{C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5} + 3NO^3H =$$

$$2NO^2 + 2H^2O + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + C^{27}H^{45}O\text{-}NO^2$$

Par action de l'hydrogène naissant suivant la méthode de Stobbe, (*D. ch. G.*, t. **35**, p. 912; 1903) c'est-à-dire en faisant agir 1 gr. de cholestérylbenzoïne dissoute dans 25 gr. d'alcool à 95° additionné d'un gramme de zinc pur et faisant passer dans la solution bouillante du gaz chlorhydrique sec jusqu'à dissolution complète du zinc, on obtient après addition d'eau chaude et après avoir maintenu pendant 1 heure le liquide au bain-marie bouillant, un dépôt de cristaux de cholestérol caractérisé par son acétate F : 114° et son benzoate F : 144° et formé suivant la réaction :



$$\underset{\displaystyle |\atop OC^{27}H^{45}}{C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5} + H^2 = \underset{\text{Cholestérol.}}{C^{27}H^{45}OH} + \underset{\text{Désoxybenzoïne.}}{C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5}$$

N° 27. — A propos de l'instabilité des poudres colloïdales; par Henri MURAOUR.

(22.12.1930.)

Nous avons publié dans le *Bulletin de la Société Chimique* de novembre 1930, page 1259 une note sur l'instabilité des poudres colloïdales, nous avons à ce sujet reçu de M. de Bruin la lettre suivante :

Monsieur,

C'est avec beaucoup de plaisir que j'ai pris connaissance de votre mémoire que vous avez bien voulu m'adresser.

Cette lecture me donne lieu aux observations suivantes :

Il est évident que la décomposition de la poudre est un phénomène assez compliqué et que plusieurs réactions ont lieu en même temps et successivement. Vous faites une distinction rigoureuse entre la réaction thermique et l'hydrolyse, et, en général je puis accepter cela. Seulement, il ne faut pas oublier que cette réaction thermique donne comme produits de l'eau et des acides, et que par suite la réaction thermique est toujours accompagnée de cette hydrolyse, aussi eu cas où au début il n'y aurait pas d'acide présent. Nous autres nous n'avons pas parlé du tout de la nature des réactions de décomposition, nous avons étudié seulement l'ensemble de ces réactions. Aussi, il nous paraît moins juste quand vous dites que nous prétendons que c'est la réaction thermique (comme vous l'appelez) qui est influencée par la présence de vapeur d'eau. Nous avons parlé seulement de la décomposition et nous avons prouvé que cette « décomposition » est influencée autocatalytiquement par les produits de décomposition comme l'eau et les vapeurs nitreuses.

Quant à la différence observée entre les courbes de M. Marqueyrol et les nôtres il nous semble que vous avez comparé des choses qui ne sont pas à comparer.

Les poudres de M. Marqueyrol ont perdu au maximum 0,2 0/0 de leurs poids ; ainsi il faut comparer ces courbes avec le début de nos courbes, bien avant le point anguleux. Il n'y a donc à notre avis aucune contradiction entre ces deux séries d'expériences. Si M. Marqueyrol avait poursuivi ses expériences encore pendant quelques années il aurait trouvé sans aucun doute le point anguleux.

Je serais heureux d'avoir votre avis sur les remarques que je viens de faire, etc.

Au sujet des objections contenues dans cette lettre nous formulons les observations suivantes :

M. de Bruin admet la distinction entre la réaction thermique et l'hydrolyse, mais il ajoute : « il ne faut pas oublier que cette réaction thermique donne comme produits de l'eau et des acides et que, par suite la réaction thermique est toujours accompagnée de cette hydrolyse ». Or, il nous paraît que les expériences de M. de

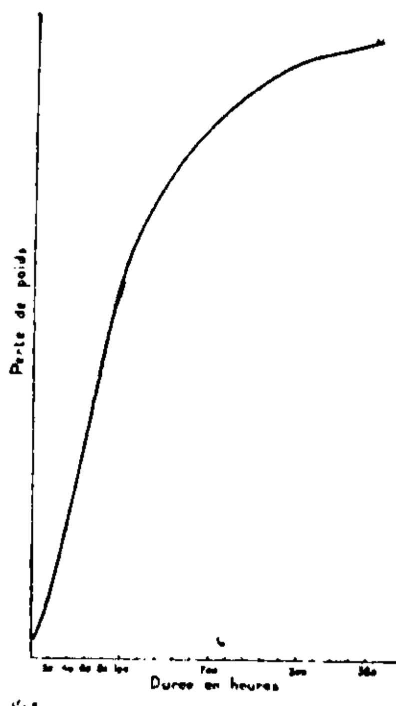
Bruin démontrent justement le contraire et la courbe n° 3 (*fig*. 2, *Bulletin* de novembre, page 1264) nous paraît apporter la preuve qu'il est possible d'obtenir, en présence de P^2O^5, une réaction thermique sans phénomène d'hydrolyse, le P^2O^5 ayant pour effet de fixer l'eau et de transformer l'acide nitrique en anhydride N^2O^5. M. de Bruin, il est vrai, n'a pas parlé de décomposition thermique; mais il admet que le mode de décomposition caractérisé par la courbe n° 3 est accéléré par la présence de la vapeur (courbe n° 1). Nous pensons au contraire que la courbe n° 1 ne correspond pas simplement à une accélération pure et simple de la réaction observée avec la courbe n° 3 (réaction que nous désignons sous le nom de décomposition thermique) mais que grâce à la présence de l'eau un second mode de décomposition, l'hydrolyse, est venu se superposer au premier et accélérer considérablement la réaction.

La remarque relative à la comparaison des courbes de M. de Bruin et de M. Marqueyrol nous paraît plus justifiée. M. de Bruin a chauffé ses poudres pendant 150 heures, M. Marqueyrol pendant 1800 jours; malgré cette différence considérable entre les durées de chauffage le degré de décomposition atteint dans les expériences de M. Marqueyrol est relativement faible, les expériences n'ayant été exécutées qu'à 50° alors que M. de Bruin a opéré à 110°. Si on admet que le point anguleux ne doit s'observer que pour un certain degré de décomposition de l'éther nitrique, les deux séries d'expériences ne peuvent, en effet, être comparées. Mais M. de Bruin ajoute : « Si M. Marqueyrol avait poursuivi ses expériences encore pendant quelques années, il aurait trouvé, sans aucun doute, le point anguleux. » Cela nous ne le croyons pas, pour cette simple raison que les expériences analogues ont déjà été exécutées par Will. Au lieu d'opérer comme M. de Bruin en vase fermé, Will a opéré par chauffage à 135° dans un courant d'acide carbonique, ce courant de gaz inerte enlève les produits de décomposition, eau et oxyde de l'azote, au fur et à mesure de leur formation, *dans ces conditions on n'observe aucune catalyse*, aucune accélération de la réaction et ceci même après 380 heures de chauffage à 135° ce qui correspond à une décomposition à peu près complète de la nitrocellulose. (Voir graphique ci-joint.) M. Desmaroux a d'ailleurs démontré, en utilisant les chiffres expérimentaux de Will, que la quantité d'azote dégagée est, à tous moments et jusqu'à la fin de la décomposition, proportionnelle à la quantité de nitrocellulose non décomposée.

La théorie de l'hydrolyse nous paraît donc la seule qui permette d'expliquer l'allure particulière des courbes obtenues dans les expériences de M. de Bruin, expériences dont nous sommes d'ailleurs le premier à reconnaître l'importance toute particulière.

En terminant, nous ajouterons encore quelques remarques relatives à la théorie de l'instabilité des poudres colloïdales.

Il faut distinguer nettement entre l'hydrolyse et la saponification par l'eau de l'éther nitrique. Aux températures voisines de 15 à 20° et même après 20 ou 30 ans de contact, l'eau ne semble exercer aucune action sur le coton poudre, comme le montre la conserva-



Expérience de Will.

Chauffage de $6^{gr},4$ de nitrocellulose à 135° dans un courant d'acide carbonique Après 340 h. de chauffage le poids de nitrocellulose était de $6^{gr},2$.

Les composés oxygénés de l'azote et la vapeur d'eau étant éliminés au fur et à mesure de leur formation, il n'y a pas d'hydrolyse de l'éther nitrique et la courbe ne présente pas de point anguleux.

tion parfaite des charges de torpilles en CP comprimé et humide. L'action saponifiante, si elle existe, est extraordinairement faible. Il n'en est pas de même si on élève la température ; chauffées à 50 ou 75° en atmosphère humide les poudres s'avarient rapidement. La saponification de l'éther entraîne la formation d'acide nitrique dilué, celui-ci agissant par hydrolyse provoque la décomposition rapide de la poudre. Chauffée à la même température en atmosphère sèche, cettte même poudre se décomposerait beaucoup plus lentement.

Si l'eau ne paraît pas agir sur le coton poudre à la température ordinaire, il n'en est pas de même de l'acide nitrique dilué. En collaboration avec M. Aunis, nous étudions actuellement l'action de cet acide sur le coton poudre ; cette étude n'est pas terminée mais nous avons déjà constaté qu'après 8 mois de conservation dans de l'acide nitrique à 20 0/0, à la température du laboratoire, un coton poudre à 13,24 0/0 d'azote a subi une dénitration notable, son titre s'étant abaissé à 12,91 0/0. Dans l'acide nitrique à 10 0/0 la dénitration a été insensible. Dans l'acide à 30 0/0 le titre est tombé à 12,91 0/0 après trois mois et demi de conservation.

A noter que ce qu'il importe de considérer ce n'est pas la quantité d'acide nitrique en contact avec la poudre mais sa concentration. Pour 100 gr. de poudre titrant 12,5 0/0 d'azote et contenant 1 0/0 d'humidité une décomposition de 0,4 0/0 du CP avec mise en liberté de l'azote sous forme de NO (se transformant en acide

nitrique au contact de l'air et de l'eau) suffirait pour que la poudre soit imprégnée d'une solution d'acide nitrique à 22 0/0, c'est-à-dire que par hydrolyse et autocatalyse la poudre ne tarderait pas à se décomposer entièrement. Il suffit d'ailleurs que cette décomposition de 0,4 0/0 se produise en un point si petit soit-il, pour que la décomposition amorcée en ce point se propage à toute la masse de poudre, si celle-ci n'est pas additionnée d'un stabilisant (1).

Remarquons que si le taux d'humidité de la poudre n'avait été que de 0,5 0/0 au lieu de 1 0/0 il aurait suffi d'une décomposition de 0,2 0/0 du coton poudre pour obtenir l'acide à 22 0/0 (2).

Si donc la suppression complète de l'eau (obtenue en présence de P^2O^5) arrête la décomposition hydrolytique, une simple diminution du taux d'humidité de la poudre peut au contraire, si la poudre renferme déjà une trace d'acide, favoriser cette décomposition. La présence d'une grande quantité d'eau, en diluant l'acide nitrique, retardera par contre et pourra même arrêter complètement l'hydrolyse. On sait, en effet, que les poudres noyées se conservent remarquablement (3).

N° 28. — Synthèses dans la série du cyclobutanol ; par L. BLANCHARD.

(23.12 1930)

C'est un fait classique que les fonctions portées par des carbones placés en position 1-4, dans une chaîne linéaire, réagissent l'une sur l'autre avec une très grande facilité. Par exemple, les acides-alcools 1-4 sont isolés très difficilement, la lactonisation s'effectuant souvent à la température ordinaire.

Ayant réussi à bloquer la fonction alcool des dihalohydrines XCH^2-CHOH-CH^2X' par une fonction éther-oxyde (1), j'ai condensé

(1) On sait que l'avarie des poudres est toujours au début localisée et qu'elle ne gagne que peu à peu toute la masse de poudre.

(2) Le seul fait d'exposer, même temporairement, une poudre à une trop haute température (conservation dans des soutes non refroidies, exposition de caisses au soleil) peut suffire à produire une acidification, locale ou généralisée, de la poudre. A partir de ce moment, si la poudre ne contient pas de stabilisant ou si le stabilisant a déjà été entièrement consommé, l'acidité de la poudre continuera à augmenter, même si la conservation s'effectue ensuite à température normale.

(3) Après rédaction de cette note nous avons reçu une nouvelle lettre de M. de Bruin. Nous sommes actuellement d'accord sur les conclusions suivantes : Le point anguleux ne s'observe que dans les épreuves, Taliani, Hansen, épreuve Hollandaise, dans lesquelles les produits de décomposition restent au contact de la poudre. Il ne s'observe pas dans les épreuves de Will et de Sy dans lesquelles les produits de décomposition sont éliminés au fur et à mesure de leur formation. M. de Bruin ajoute en parlant des expériences de M. Marqueyrol : « Il n'est point certain qu'on aurait trouvé un point anguleux en chauffant la poudre plus longtemps à 50° parce que tous les trois ou quatre jours M. Marqueyrol éliminait les gaz et vapeurs, ce qui rapprochait l'épreuve de celle de Will. »

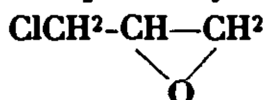
(1) BLANCHARD, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 41, p. 824 et seq.

ces éthers avec le malonate d'éthyle sodé, de manière à obtenir :



et le diacide XCH^2-CHOR-CH^2-CH$(COOH)^2$. La lactonisation ne se fait plus : car la fonction éther-oxyde empêche, grâce à sa stabilité, la réaction de l'H acide sur le groupement OR.

Un seul essai de ce genre dans la série oxygénée des corps en C^3 a été fait, à ma connaissance : celui de Traube et Lehmann (2). Ces chimistes ont condensé l'épichlorhydrine :



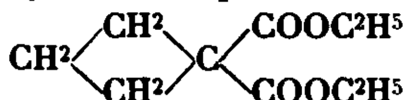
avec le malonate d'éthyle sodé : ils admettent qu'il s'est d'abord formé le composé sodé :



Mais, quand ils eurent fait réagir SO^4H^2 pour libérer la fonction alcool, ils isolèrent non pas le diéther-sel-alcool, mais la lactone :

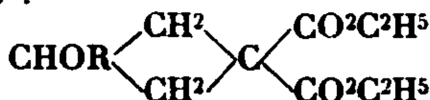


Plusieurs chimistes (3) ont utilisé la condensation avec le malonate du chlorobromure et du dibromure de triméthylène pour arriver à une chaîne cyclo-butanique :



Personne ne semble avoir songé à remplacer, dans cette condensation, les composés triméthyléniques par la chlorobromhydrine ou la dibromhydrine symétriques. Elles auraient d'ailleurs conduit probablement à la production de la lactone de Traube et Lehmann ou à la lactone bromée, l'alcalinité du milieu faisant apparaître l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine.

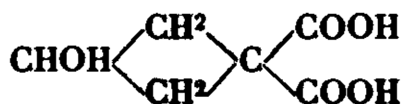
Mais si on prend les éthers-oxydes de ces halohydrines, on empêche cette apparition d'oxydes d'éthylène et on a un noyau oxy-cyclo-butanique :



Le passage effectué de l'éther-sel à son acide, ce qui est facile, il était intéressant de changer l'éther-oxyde en alcool. En effet, le noyau cyclo-butanique ne causerait-il pas un empêchement stérique à la réaction de la fonction alcool sur l'une des fonctions

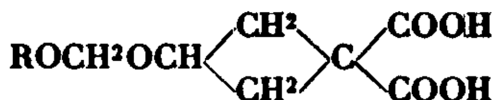
(2) TRAUBE et LEHMANN, *D. ch. G.*, t. 34, p. 1977.
(3) PERKIN, *D. ch. G.*, t. 16, p. 1787 et seq.
KIJNER, *J. Soc. Phys., Ch. R.*, t. 37, p. 507-509.
ZELINSKY et GUTT, *D. ch G.*, t. 40, p. 4744.
BLAISE et KOHLER, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 686.
DOX et YODER, *Am. Chem. Soc.*, t. 43, p. 677.

acides; en d'autres termes, l'existence d'un acide-alcool 1-4 cyclobutanique :



ne serait-elle pas possible? Nous verrons qu'il en est bien ainsi.

Pour faire apparaître la fonction alcool dans le noyau tétraméthylénique, j'ai remplacé l'éther-oxyde par un formal :



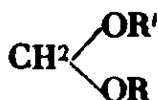
La fonction formal s'hydrolyse très facilement par ébullition avec l'eau légèrement acidulée; le noyau tétraméthylénique est conservé, ce qui n'aurait peut-être pas lieu si on faisait réagir l'acide iodhydrique pour éliminer l'éther-oxyde. D'ailleurs, les formals sont plus faciles à préparer que les éthers-oxydes; dans le cas présent ils leur sont donc préférables. J'ai alors repris la préparation et l'étude de ces corps, que j'avais découverts précédemment (4), et qui semblaient ne présenter aucun intérêt pratique.

CHAPITRE PREMIER

Formals.

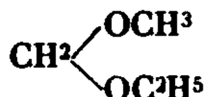
Article 1er. — *Formals mixtes.*

Les formals mixtes connus jusqu'à ce jour :



sont peu nombreux, et même Béhal et Valeur, dans leur *Traité de Chimie organique*, contestent leur existence; elle est, disent-ils, problématique. « En tout cas, il se scindent, sous l'influence de la distillation fractionnée, en deux molécules d'acétals symétriques. » Les formals mixtes que j'ai obtenus sont, au contraire, très stables à la distillation.

Je n'ai trouvé trace, dans la littérature chimique, que d'un seul formal mixte aliphatique :

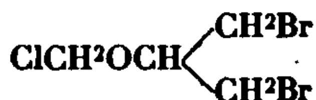


Henry et de Sonay (5) l'ont préparé par action du méthylate de sodium sur CH^3OCH^2Cl.

Cette méthode ne pouvait être appliquée aux dérivés de l'alcool isopropylique, comme $ClCH^2$-CHOH-CH^2Cl, l'alcoolate réagissant comme NaOH et changeant l'alcool halogéné en oxyde d'éthylène.

(4) Blanchard, *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 39, p. 1264.
(5) Henry et de Sonay, *Chem. Zentral*, 1908, I p. 2014.

J'ai d'abord essayé la réaction de l'alcool méthylique sur l'éther :



Dans un ballon contenant CH^3OH bouillant, on fait tomber peu à peu cet éther chlorométhylique. De bonne heure HCl se dégage :



$$CH^3OH + ClCH^2OCH(CH^2Br)^2 = HCl + CH^3O\text{-}CH^2\text{-}OCH(CH^2Br)^2$$

En même temps est entraîné un corps d'odeur piquante, insoluble dans l'eau.

Quand tout dégagement gazeux a cessé, on distille dans le vide. Presque tout le contenu du ballon passe entre 90 et 95° sous 17 mm. Le résidu contient l'éther chlorométhylique, bouillant plus haut : 113° sous 10 mm. Après purification, le liquide bout à 95-97° sous 12 mm. Sa densité est 2,075, sa réfraction 33,18. Ce sont les constantes de la dibromhydrine. HCl a donc coupé à chaud le formal mixte qui a pu se former :

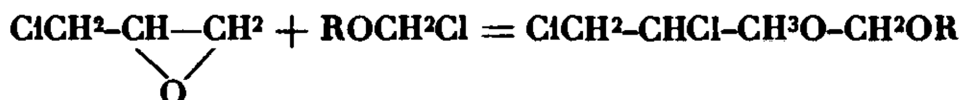


$$HCl + CH^3OCH^2O\text{-}CH(CH^2Br)^2 = ClCH^2OCH^3 + BrCH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Br$$

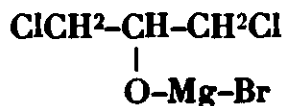
Le corps entraîné par les vapeurs de HCl est bien CH^3OCH^2Cl : odeur piquante, formation de formol au contact de l'eau.

J'ai alors essayé une autre méthode : l'addition d'un éther méthylique halogéné, $ClCH^2OCH^3$, à un dérivé d'oxyde d'éthylène, comme l'épichlorhydrine; la formation de formal mixte est cette fois presque quantitative, si on catalyse la réaction. J'emploie une trace de $HgCl^2$ (6).

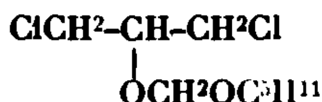
Je me suis demandé si l'addition ne se faisait pas de la façon suivante :



Pour élucider cette question, j'opère comme il suit. Dans la combinaison magnésienne C^2H^5MgBr je fais tomber avec précaution une molécule de dichlorhydrine. Sans aucun doute, le composé suivant a pris naissance :



La réaction terminée, je verse sur ce nouveau magnésien $ClCH^2OC^5H^{11}$. Après les traitements habituels, je rectifie. J'isole un liquide d'ébullition 133-135° sous 19 mm. C'est le formal mixte :

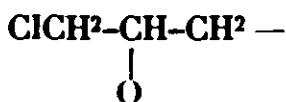


Densité = 1,09. n = 1,4506.
Réfr. mol. : calculée 56,36 : trouvée 56,55.
Dosage de Cl : Subst. = 0,264. Ag = 0,247.
Cl 0/0 : calculé 31 ; trouvé 30,75.

(6) BLANCHARD, *loc. cit.*

Il n'y a donc aucun doute à avoir sur la constitution de ce formal. Or, le formai mixte préparé par addition de $C^5H^{11}OCH^2Cl$ à l'épichlorhydrine a le même point d'ébullition et la même densité. L'addition se fait donc bien de manière à avoir l'halogène de l'éther méthylique à l'extrémité de la chaîne.

D'ailleurs, il semble bien certain que l'ouverture de la chaîne oxyde-d'éthylène se fait ainsi :



et que dans les composés à deux ions, comme ;

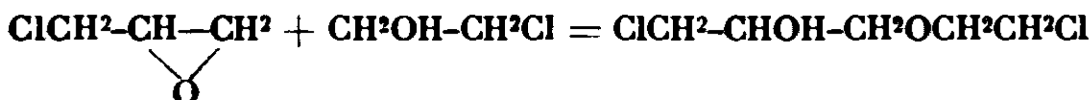


l'élément électropositif s'accole à l'oxygène et le reste, électronégatif, se place au bout de la chaîne.

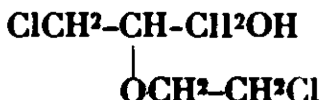
Tous les chimistes qui ont étudié ces genres d'addition, n'ont pas parlé de formation de deux isomères. Reboul (7), qui le premier a ajouté les hydracides à l'épichlorhydrine, n'a pas constaté leur présence. En effet, HCl pourrait donner avec l'épibromhydrine, soit $BrCH^2$-CHCl-CH^2OH, soit $BrCH^2$.CHOH-CH^2Cl, soit les deux. Le traitement par KOH fournirait, avec le premier corps, du chlorure de potassium, avec le second, du bromure. « Or, dit Reboul, l'expérience apprend qu'il n'en est point ainsi : c'est toujours du bromure de potassium et du glycide chlorhydrique qui sont mis en liberté. »

Fourneau et Ribas, qui ont longuement étudié l'addition d'alcools primaires à l'épichlorhydrine, ne parlent pas d'isomères.

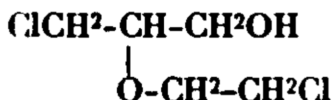
De plus, en additionnant à l'épichlorhydrine la chlorhydrine du glycol (8), ils obtiennent :



et non pas l'isomère :



En effet, le produit résultant de cette addition donne à froid, quand on le traite par KOH, un précipité de KCl et ne présente plus la réaction des alcools primaires, propriété que n'aurait pas l'isomère :



M. Lespieau (9), additionnant HCN à l'épichlorhydrine et à l'épibromhydrine, a eu sans aucun doute le composé XCH^2-CHOH-

(7) Reboul, *An. Phys. Chim.* (3), t. 60, p. 33.
(8) Fourneau et Ribas, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 41, p. 1053.
(9) Lespieau, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 463.

CH^2-CN. Car, le corps résultant de cette addition, traité par un composé halogéné du phosphore, PX^3, donne :



$$XCH^2\text{-}CHX\text{-}CH^2\text{-}CN$$

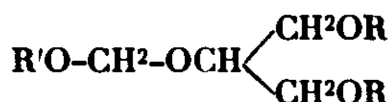
le même corps venu de l'action des halogènes sur le cyanure d'allyle, dont la constitution est certainement :



$$CH^2 = CH\text{-}CH^2\text{-}CN$$

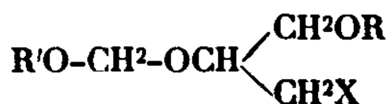
Pour préparer les formais mixtes, j'aurais pu employer la méthode donnée plus haut : action d'un composé magnésien sur l'alcool, puis action d'un éther chloré méthylique. Il est évident que l'addition à un oxyde d'éthylène d'un éther chloré est plus rapide. Elle est aussi d'un meilleur rendement, puisque bien conduite elle ne donne pas de formai symétrique.

Le seul inconvénient de la méthode par addition est de ne pouvoir fournir les formais de la forme :



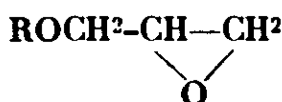
$$R'O\text{-}CH^2\text{-}OCH\begin{cases}CH^2OR\\CH^2OR\end{cases}$$

l'halogène X de l'éther méthylique XCH^2OR donnant toujours le formai :



$$R'O\text{-}CH^2\text{-}OCH\begin{cases}CH^2OR\\CH^2X\end{cases}$$

par addition à



$$ROCH^2\text{-}CH\text{—}CH^2 \quad (\text{pont } O)$$

La purification des formais mixtes est délicate. En effet, il est difficile, du moins pour les premiers termes, d'obtenir un éther méthylique halogéné pur.

CH^3OCH^2Cl bout à 60° et son alcool, CH^3OH, à 65°. L'alcool méthylique se dissout en partie dans l'eau apparue dans la réaction :



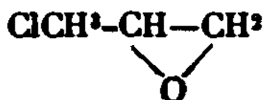
$$CH^3OH + CH^2O + HCl = CH^3OCH^2Cl + H^2O$$

Mais une autre partie peut rester mélangée à l'éther chloré; on ne peut l'éliminer par lavage, l'éther chloré étant décomposé par l'eau.

Donc quand on ajoute, par exemple, CH^3OCH^2Cl, à l'épichlorhydrine, l'alcool qui se trouve dans l'éther chloré s'y ajoute lui aussi, de sorte qu'on a un mélage de $CH^3OCH^2OCH(CH^2)Cl^2$, ébullition à 80° sous 11 mm., et de $ClCH^2$-CHOH-CH^2-OCH^3, ébullition à 188°.

Les formais étant stables en liqueur alcaline, il suffit, pour les isoler du mélange, de soumettre le liquide obtenu par une première rectification à l'action d'une liqueur de soude; les composés possédant le groupe $ClCH^2$-CHOH sont convertis en dérivés de l'oxyde d'éthylène, dont le point d'ébullition est notablement plus bas que celui des formais.

Formals mixtes préparés par addition à



I. — FORMALS DICHLORÉS.

Méthyl-dichloro-1.3-isopropylformal.



$CH^3O\text{-}CH^2O\text{-}CH(CH^2Cl)^2$

Par CH^3OCH^2Cl.
Liquide incolore, d'odeur méthylique.
Eb. = 80-81° sous 11 mm.
Densité à 18° = 1,237. n = 1,45412.
Réfr. mol. : calculée 38,31 ; trouvée 37,88.
Dosage du chlore : Subst. = 0,2053 ; Ag = 0,2552.
Cl 0/0 : calculé 41,04 ; trouvé 40,85.

Ethyl-dichloro-1.3-isopropylformal.



$C^2H^5OCH^2OCH(CH^2Cl)^2$

Par $C^2H^5OCH^2Cl$.
Liquide incolore, d'odeur éthylique.
Eb. = 90-91° sous 12 mm.
On l'obtient pur en prenant les précautions indiquées précédemment.
Densité à 17° = 1,182. n = 1,44912.
Réfr. mol. : calculée 42,93 ; trouvée 42,44.
Dosage du chlore : Subst. = 0,1727 ; Ag = 0,1964.
Cl 0/0 : calculé 37,96 ; trouvé 37,38,

Amyl-dichloro-1.3-isopropylformal.



$C^5H^{11}OCH^2OCH(CH^2Cl)^2$

Par $C^5H^{11}OCH^2Cl$.
Liquide incolore, d'odeur amylique.
Eb. = 133-135° sous 19 mm.
Densité à 18° = 1,09. n = 1,4506.
Réfr. mol. : calculée, 56,36 ; trouvée 56,55.
Dosage du chlore : Subst. = 0,264 ; Ag = 0,247.
Cl 0/0 : calculé 31 ; trouvé 30,75.

L'éther chloré, $ClCH^2OC^5H^{11}$ est celui qu'on prépare avec le meilleur rendement. En effet, l'éther $ClCH^2OCH^3$, d'ébullition 60°, et l'éther $ClCH^2OCH^5$, d'ébullition 80°, sont difficiles à obtenir purs.

L'éther amylique, $ClCH^2OC^5H^{11}$, au contraire, bout vers 150°, environ 20° plus haut que l'alcool amylique ; la séparation de ces deux corps est donc possible. En outre, en le distilant dans le vide, on le soustrait à l'action d'une trop haute température qui tend à décomposer les éthers chloro-méthyliques.

En opérant de la façon suivante, j'ai eu des rendements de 87 0/0 en éther amylique.

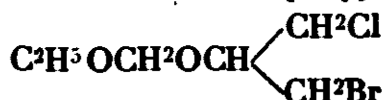
D'après les indications de Wedekind (10), je sature de HCl bien sec une molécule d'alcool amylique, 85 gr., en envoyant le courant de HCl assez lentement et en refroidissant à l'aide d'un bain d'eau

(10) WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 36, p. 1383.

abondant. La saturation effectuée, j'ajoute au liquide 40 gr. de trioxyméthylèné et je continue à faire passer HCl, toujours lentement. Quand la poudre blanche est disparue, je recueille la couche supérieure par décantation. Je la sèche d'abord par SO^4Na^2, nouvellement calciné, puis par P^2O^5. Le liquide est alors soumis à un vide faible, sans chauffer, pour en faire sortir HCl dissous, puis distillé sous 18 mm., en chauffant légèrement. On recueille presque tout le liquide entre 50° et 55°.

II. — Formals chlorobromés.

Ethyl-chlorobromo-1.3-isopropylformal.



Par $C^2H^5OCH^2Br$.

Cet éther brométhylique, n'a pas été préparé jusqu'ici : son point d'ébullition est de 107° (11).

Eb = 110-112° sous 20 mm.

Densité à 22° = 1,409. *n* = 1,46954.

Réfr. mol. : calculée 45,82; trouvée 45,81.

Dosage des halogènes exprimés en chlore :

Subst. = 0,2034. Ag = 0,1910.

Cl 0/0 : calculé 30,67; trouvé 30,83.

Amyl-chlorobromo-1.3-isopropylformal.



Par $C^5H^{11}OCH^2Br$.

Eb. = 142-144° sous 20 mm.

Densité à 13° = 1,277. *n* = 1,46856.

Réfr. mol. : calculée 59,68; trouvée 59,52.

Dosage des halogènes en Cl :

Subst. = 0,162. Ag = 0,1302.

Cl 0/0 : calculé 25,96; trouvé 26,41.

III. — Formals chloroiodés.

Ethyl-chloroiodo-1.3-isopropylformal.



Par $C^2H^5OCH^2I$ (12).

Eb. = 124-125° sous 18 mm.

Densité à 18° = 1,6528. *n* = 1,50882.

Réfr. mol. : calculée, 50,86; trouvée 50,28.

Dosage des halogènes en Cl :

Subst. = 0,2642. Ag = 0,1096.

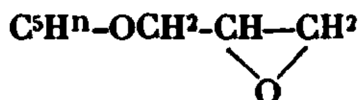
Cl 0/0: calculé 12,74; trouvé 13,60.

Liquide coloré en rose, peu stable, se décomposant à la distillation en formal symétrique.

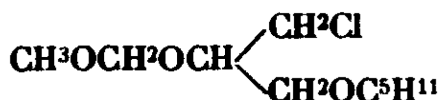
(11) Il est préférable pour avoir cet éther bromé, de traiter, comme l'a fait M. Hamonet, l'éther chloré $C^2H^5OCH^2Cl$ par un courant de HBr. On évite ainsi le gaspillage de cet acide.

(12) Ce corps était inconnu. Il se prépare par action de HI gazeux sur $C^2H^5OCH^2Cl$. Eb. = 70° sous 70 mm.

FORMAL MIXTE PRÉPARÉ PAR ADDITION A L'ÉPIAMYLINE.



Méthyl-chloroamyloxy-1.3-isopropylformal.

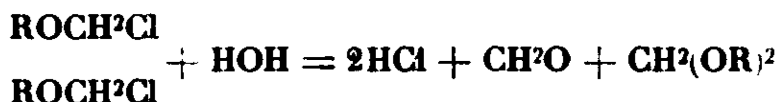


Par CH^3OCH^2Cl.
Eb. = 118° sous 12 mm.
Densité à 15° = 1,01. n = 1,43587.
Réfr. mol. : calculée 58,17; trouvée 58,10.
Dosage de Cl : Subst. = 0,1912. Ag = 0,0894.
Cl 0/0 : calculé 15,81; trouvé 15,36.

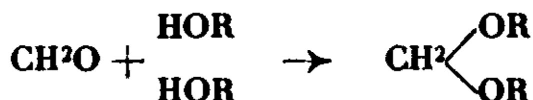
ARTICLE II. — FORMALS SYMÉTRIQUES.

Les formais symétriques des dérivés de l'alcool isopropylique, XCH^2-CHOH-CH^2X, ont été préparés par Stappers (13). Il fait réagir HCl gazeux sur un mélange d'alcool et de formol; le composé résultant est ensuite soumis à l'action de la chaleur.

Dans le premier temps de la réaction, il s'est produit l'éther méthyiique halogéné $ClCH^2OR$. La chaleur, en présence de l'eau, a converti l'éther halogéné en formai symétrique :



La préparation d'un formai symétrique est plus pratique, si on chauffe l'alcool avec le formol, pris sous forme de trioxyméthylène, en présence de $FeCl^3$ anhydre (14). On a une déshydratation :



Il se forme encore un formai symétrique quand on soumet un formai mixte à l'action de la chaleur.

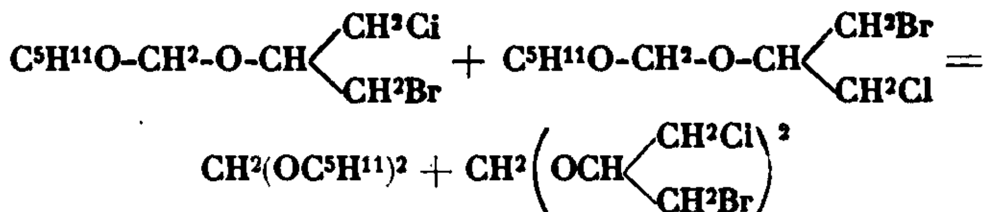
Deux centimètres cubes du formai mixte :



sont chauffés à 170° pendant une heure. On distille ensuite le liquide sous 20 mm. : on recueille 1 cc. de liquide entre 90° et 130°; c'est le formai symétrique amylique; le thermomètre monte ensuite rapidement jusqu'à 160°. On arrête alors la distillation. Le résidu se prend en masse au refroidissement. En le purifiant par l'alcool bouillant on obtient des cristaux en aiguilles, ayant comme point

(13) STAPPERS, *Chem. Centr.*, 1905, I, p. 921-922.
(14) TRILLAT et CAMBIER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 2, p. 749.

de fusion 54°. C'est le formai symétrique de la chlorobromhydrine. La chaleur a donc effectué la décomposition suivante :

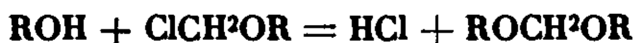


$$C^5H^{11}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Br\end{cases} + C^5H^{11}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Br\\CH^2Cl\end{cases} =$$

$$CH^2(OC^5H^{11})^2 + CH^2\left(OCH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Br\end{cases}\right)^2$$

Donc si, en ajoutant à l'épichlorhydrine un éther méthylique halogéné, on laisse se produire l'échauffement qui est considérable (température observée : 160°), on obtient un formai symétrique avec un rendement presque quantitatif : la chaleur convertit le formai mixte au fur et à mesure de son apparition en formai symétrique.

Ce même formai prend aussi naissance quand on met en présence l'un de l'autre un éther chlorométhylique et l'alcool correspondant :



$$ROH + ClCH^2OR = HCl + ROCH^2OR$$

Un formai symétrique étant sensible à l'action de HCl, la réaction ci-dessus tend à être réversible : on favorisera donc la formation du formai en éliminant HCl.

Favre (15) arrive à ce résultat par la chaleur.

Mais on l'obtient aussi à la température ordinaire ; la réaction est alors très lente, HCl ne s'éliminant que peu à peu.

Un mélange de dichlorhydrine et de son éther chlorométhylique est abandonné à la température du laboratoire dans un flacon bouché pour empêcher l'action de l'humidité sur cet éther. On agite de temps en temps en débouchant le flacon : un abondant dégagement de HCl se manifeste. Au bout de quelques semaines il s'atténue, puis, enfin, devient nul. Après six ou sept semaines de contact, presque tout le liquide du flacon est converti en cristaux de formai de la dichlorhydrine.

On peut encore éliminer HCl par un hydrate peu soluble dans l'eau, donc réagissant doucement. Au même mélange de dichlorhydrine et de son éther chlorométhylique on ajoute une forte quantité d'eau, puis une petite portion d'hydrate de Mg. L'hydrate disparaît au bout de peu de temps. On en ajoute de nouveau une petite portion et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'hydrate reste inattaqué. On abandonne alors le tout pendant vingt-quatre heures. Ensuite on jette tout le liquide sur un filtre. Quand l'eau a disparu, le produit insoluble resté sur le filtre se prend en cristaux du formai de la dichlorhydrine. La base magnésie a donc accéléré notablement la formation de ce formal.

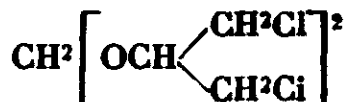
Mais si on fait réagir une base soluble, comme NaOH, sur le même mélange, on n'obtient pas de formai : on a de l'épichlorhydrine. La soude attaque d'abord la dichlorhydrine. Un excès de soude décomposerait ensuite l'éther chlorométhylique avec apparition de dichlorhydrine, qui serait changée en épichlorhydrine.

(15) FAVRE, *Bull Soc. chim.* (3), t. 2, p. 880.

On voit donc que toutes les fois qu'un alcool se trouvera en présence de son éther méthylique halogéné, il se formera un formal symétrique,

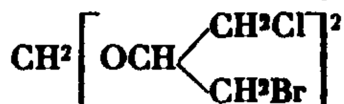
Voici ceux que j'ai rencontrés. On les purifie facilement par cristallisation dans l'alcool bouillant étendu.

Formai de la dichlorhydrine.



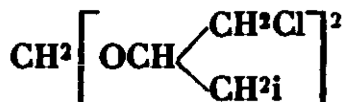
Aiguilles blanches. Fusion 51°.
Dosage de Cl : Subst. = 0,2067; Ag = 0,3286.
Cl 0/0 : calculé 52,59; trouvé 52,29.

Formal de la chlorobromhydrine.



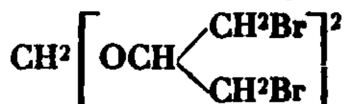
Aiguilles blanches. Fusion 54-55°.
Dosage des halogènes en Cl : Subst. = 0,1478; Ag = 0,1768.
Cl 0/0 : calculé 39,58; trouvé 39,31.

Formal de la chloroiodhydrine.



Aiguilles légèrement roses. Fusion 60°.
Dosage des halogènes en Cl : Subst. = 0,2298; Ag = 0,1121.
Cl 0/0 : calculé 15,67; trouvé 16,01.

Formal de la dibromhydrine.



Aiguilles blanches. Fusion 68-69°.
Dosage de Br : Subst. = 0,1721; Ag = 0,1658.
Br 0/0 : calculé 71,42; trouvé 71,29.

CHAPITRE II

Acide chloro-1-méthoxy-2-butane dicarbonique-4-4



Ether diéthylique.



On condense à la manière ordinaire l'éther chlorobromé $ClCH^2$-$CHOCH^3$-CH^2Br avec le malonate d'éthyle monosodé. 1/2 atome de Na, dissous dans l'alcool absolu, est versé dans 90 gr. de malonate. On évapore l'alcool au bain-marie. Cela fait, on ajoute d'un seul coup 95 gr. d'éther méthylique de la chlorobromhydrine; l'échauf-

tement est nul. On mélange avec soin les produits et on chauffe au bain-marie bouillant. Peu à peu se dépose NaBr. Au bout de six heures de chauffe, la réaction du liquide est encore légèrement alcaline. On reprend par un peu d'eau pour dissoudre NaBr et on neutralise l'alcalinité.

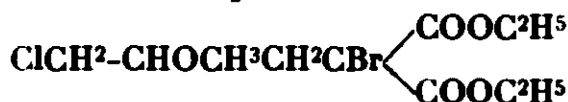
La couche insoluble, après les traitements habituels, est rectifiée sous 13 mm. On recueille 40 gr. d'un produit de point d'ébullition fixe. Le rendement est assez faible, 30 0/0, si on ne tient pas compte du malonate et de l'éther récupérés.

Le chloro-1-méthoxy-2-butane-dicarbonate-d'éthyle-4-4 est un liquide incolore, d'odeur faible.

Ebull. 157° sous 13 mm.
Densité à 13° = 1,135. n_D = 1,44682.
Réf. mol. : calculée 62,75; trouvée 63,11.
Dosage de Cl :
Matière = 0,3741. Ag employé = 0,1501.
Cl 0/0 : calculé 13,32; trouvé 13,01.

J'aurais pu, à l'aide de cet éther, préparer l'alcool correspondant $ClCH^2.CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH(CO^2C^2H^5)^2$. Je ne l'ai pas fait; il aurait évidemment donné la lactone de Traube et Lehmann.

Composé bromé.



L'hydrogène actif du malonate d'éthyle et de tous ses dérivés alcoylés possédant le groupe :



peut être remplacé non seulement par Na, mais aussi par du chlore ou par du brome. L'éther-oxyde,



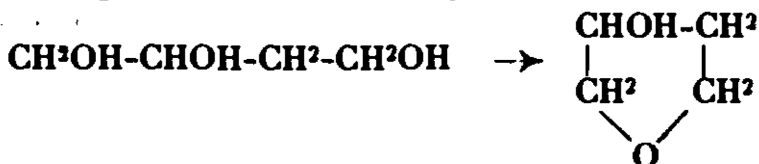
a conservé cette propriété.

Dans 25 gr. d'éther-oxyde méthylique, soit environ 1/5 de molécule, on met une trace d'iode, puis peu à peu, en agitant énergiquement, du brome, qui se décolore instantanément : en même temps se dégagent des fumées de HBr. Pour empêcher l'action de cet hydracide sur la fonction éther-oxyde, on maintient le flacon à la température de 20° à 25°. Quand 2/5 d'atomes de Br ont été introduits, soit 32 gr., on abandonne à lui-même le liquide pendant quelque temps, puis on le lave et on le neutralise par CO^3Na^2 et, enfin, on enlève l'excès de Br par l'hyposulfite de sodium. On rectifie sous 13 mm. Rendement 72 0/0.

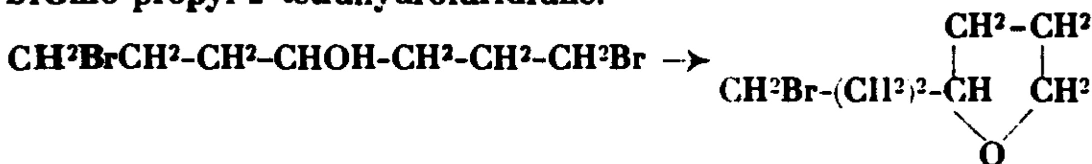
Le chloro-1-méthoxy-2-bromo-4-butane-dicarbonate d'éthyle-4-4 est un liquide incolore, huileux, se colorant peu à peu en jaune.

Ebull. 178°-180° sous 13 mm.
Densité à 15° = 1,393 n_D = 1,47544,
Réf. mol. : calculée 70,5; trouvée 70,11.

Pariselle (16), en chauffant avec de l'eau le tribromobutane, $BrCH^2-CHBr-CH^2-CH^2Br$, a obtenu l'oxyhydrofurfurane. Par la saponification aqueuse apparaissent trois fonctions alcool. Mais les deux fonctions placées en 1-4 se déshydratent immédiatement.



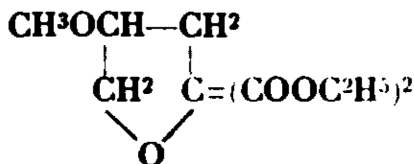
Hamonet (17) a eu une réaction du même genre, avec le dibromo-1-7-heptanol-4 : à la distillation ce composé se décompose en bromo-propyl-2-tétrahydrofurfurane.



Il est donc probable qu'en traitant par l'eau

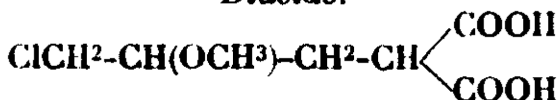


les deux halogènes en position 1-4 engendreraient le noyau furfuranique,



Mais l'étude de ce corps nous aurait entraîné au delà des limites que nous nous sommes fixées.

Diacide.



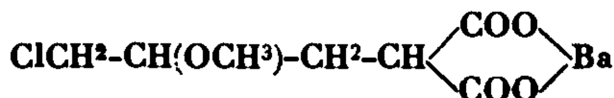
J'ai essayé de l'obtenir par saponification de l'éther-sel diéthylique. Cet éther est mis à bouillir avec HCl à 50 0/0. Après cinq heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, presque tout le liquide insoluble est disparu. On recueille par décantation la couche aqueuse, qu'on lave à l'éther pour enlever les traces d'huile. On évapore au bain-marie jusqu'à sec, afin d'éliminer tout HCl : on reprend le résidu par l'eau.

Cette solution ne précipite pas par Ba, Ag, Cu, Pb. Pour en retirer l'acide pur, je fais le sel de Ba et j'essaie de le faire cristalliser. On obtient par évaporation une sorte de gelée amorphe. Ni l'alcool, ni l'éther, ni le chloroforme, ni l'acétate d'éthyle ne la dissolvent. Je reprends de nouveau par peu d'eau et à la solution j'ajoute de l'alcool : de nouveau apparaît une gelée translucide. Pour la dessécher, je la mets dans le vide sulfurique. Au bout de quelques jours se forment, sur les bords du cristallisoir, des

(16) Pariselle, *Ann. Phys. et Chim.* (8), t. 24, p. 313.
(17) Hamonet, *Ann. Chim.* (9), t. 10, p. 19.

cristaux arborescents. Il faut attendre plusieurs semaines avant d'avoir une prise en masse totale. Le sel de Ba est donc très soluble dans l'eau qu'il retient énergiquement.

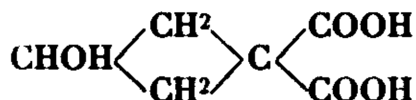
Mais le dosage de Ba de ce sel montre qu'il est bien loin d'être pur. On trouve pour deux opérations, Ba 0/0 : 49,58 et 50,16;



demande 39,65. On a donc un mélange et, dans ce mélange, un composé riche en Ba. La saponification a peut-être été faite, non seulement sur les deux groupes éthyliques, mais en plus sur le chlore, et l'éther-oxyde méthylique a pu être converti en alcool. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que la baryte, mise pour faire le sel de Ba ait donné, avec ces fonctions alcools, des composés d'addition qui relèvent le pourcentage en Ba. Malgré de nombreux essais de cristallisation, je n'ai pu arriver à un résultat satisfaisant. Nous rencontrerons les mêmes difficultés daus la saponification des éthers cyclo-butaniques.

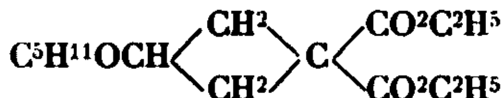
CHAPITRE III

Acide oxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3.



Article Ier. — *Dérivés amyloxy-cyclo-butaniques.*

Amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonate d'éthyle-3.3.



Préparé par le malonate d'éthyle et l'éther dibromé.



J'ai choisi pour ce genre de condensation l'éther-oxyde amylique, parce qu'il s'obtient facilement et avec de bons rendements.

Cet éther a été faite par la méthode Hamonet : action de C^4H^9MgBr sur l'éther méthylique chloré, $BrCH^2$-CH-CH^2Br OCH^2Cl (18).

J'aurais pu prendre les éthers-oxydes éthyliques. Ils bouillent une dizaine de degrés au-dessous de l'alcool correspondant. Mais il faut les préparer par l'iodure de méthyle. Pour éviter l'emploi coûteux de l'iodure, j'ai préféré me servir, afin d'avoir le composé magnésien, du chlorure de butyle qu'on trouve dans le commerce à bon compte et qui se conserve sans altération (19). L'éther-oxyde

(18) Blanchard, *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 39, p. 1120.

(19) Je me permets d'attirer l'attention des chimistes sur la propriété qu'a le chlorure du butyle, de donner très facilement un dérivé magnésien, si on amorce la réaction par éther + Mg + C^4H^9Br. Il est donc inutile de prendre le bromure ou l'iodure. Celui que j'ai employé, m'a été fourni par la distillerie des Deux-Sèvres, à Melle.

amylique a, de plus, l'avantage de bouillir 40° environ au-dessus de son alcool.

La condensation de l'amyloxy-dibromo-propane avec le malonate disodé a été faite en deux temps.

Quand on a chauffé au bain-marie bouillant, pendant trois heures, un mélange d'une molécule d'éther amylique avec une molécule de malonate monosodé, on laisse refroidir la masse et on y introduit le deuxième atome de sodium dissous dans l'alcool. Après une demi-heure de repos, pour permettre à la sodation de s'effectuer, on chauffe pour faire évaporer l'alcool et on prolonge l'action du bain-marie bouillant pendant trois heures.

Le rendement en amyloxy-1-cyclobutane-dicarbonate d'éthyle-3-3 est de 45 à 50 0/0.

C'est un liquide incolore, d'odeur amylique.

Ebull. 175° sous 12 mm.
Densité à 15° = 1,011. n_D = 1,44381.
Réf. mol. : calculée 74,22; trouvée 75.

Malgré plusieurs rectifications, j'ai toujours trouvé une exaltation d'environ 0,8. On la rencontre d'ailleurs dans tous les composés oxy-cyclo-butaniques que j'ai préparés.

Dosage de C et de H :
Subst. = 0,1069 ; CO^2 = 0,2465 ; H^2O = 0,0816.
C 0/0 : calculé 62,93 ; trouvé 62,88.
H 0/0 : calculé 9,09 ; trouvé 8,42.

Acide amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3.



L'éther-sel éthylique de cet acide, préparé comme il vient d'être dit, n'ayant pas d'halogène, et la fonction éther-oxyde étant stable en milieu alcalin, sa saponification par une base alcaline devrait se passer normalement.

28 gr. d'éther sont mis à digérer avec une solution de KOH à 30 0/0 (20 gr. de KOH dans 45 gr. d'eau). Au bout de cinq heures d'ébullition à l'ascendant, la couche huileuse insoluble a disparu. Après refroidissement on lave le liquide à l'éther, pour enlever les traces de composé non saponifié, et on décante.

La solution aqueuse, contenant le sel de sodium de l'acide cherché, est refroidie par de la glace et saturée par un courant de gaz chlorhydrique : par cette méthode on empêche une dilution trop forte. Il se dépose rapidement KCl et, en même temps, apparaît une couche huileuse de couleur ambrée; on la recueille par décantation. Il est inutile de traiter la couche aqueuse par un solvant. Nous verrons plus loin que le sel de cuivre de l'acide cyclo-butanique est insoluble dans l'eau ; or l'addition à cette couche d'acétate de cuivre n'y fait apparaître aucun louche.

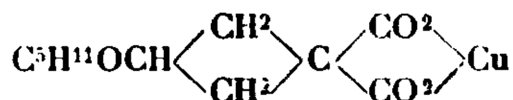
L'acide brut ainsi extrait peut servir de matière première pour les dérivés décrits dans la suite. Mais pour l'avoir pur, on le fait cristalliser. L'apparition de cristaux est capricieuse. Je n'ai réussi

qu'une seule fois à les obtenir. L'huile venue de la décomposition du sel de sodium par HCl gazeux est diluée dans l'éther. Après dessication par SO^4Na^2, on évapore l'éther, puis on chauffe le résidu dans le vide au bain-marie bouillant, pour achever, la dessication. Par addition d'éther anhydre, l'huile s'est prise en cristaux. Ces cristaux ont été employés à faire le sel de cuivre décrit plus loin, dont l'analyse indique bien qu'on a l'acide cherché. Malgré de nombreux essais, je n'ai pu dans la suite obtenir de nouveaux cristaux et l'huile brute donne à l'analyse des résultats qui ne sont pas concordants.

L'acide amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3 cristallise en paillettes blanches, soyeuses, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool fort, dans l'éther anhydre. Les sels de Cu, de Ag, de Ca sont insolubles dans l'eau.

Pour être bien certain de l'existence de cet acide, j'en ai préparé plusieurs dérivés qu'on peut purifier soit par distillation, soit par cristallisation. Leurs analyses conduisent toutes à la même masse moléculaire.

Amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonate de Cu-3-3.



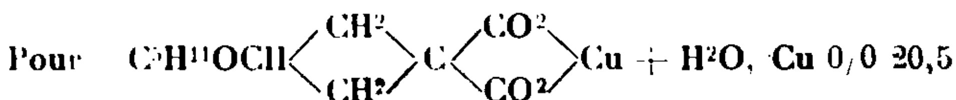
On dissout l'acide dans très peu d'eau et on verse la solution dans une solution saturée d'acétate de Cu. On obtient un précipité bleu-vert, floconneux, insoluble dans l'alcool même chaud. Je n'ai pu trouver un solvant qui permit de le faire cristalliser. Pour avoir un sel propre, il est donc nécessaire d'employer l'acide cristallisé : après lavage à l'eau et à l'alcool, on a un produit pur.

C'est une poudre amorphe, bleue-verte. Quand on la chauffe vers 150°, elle devient violette et garde cette couleur si on la conserve dans un dessicateur : au premier contact avec l'air, elle reprend sa couleur bleue-verte. Ces changements de couleur indiquent donc que le sel s'hydrate. Les analyses suivantes vont confirmer cette hypothèse.

Si on dose le cuivre d'échantillons laissés à l'air libre, les analyses ne sont pas concordantes.

Le sel mis à l'étuve pendant quatre heures, à 110°-120°, donne les résultats qui suivent :

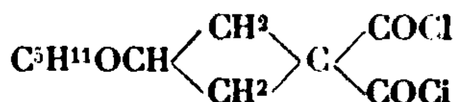
Matière = 0,0535; CuO = 0,0138; Cu 0/0 = 20,60.
Matière = 0,1930; CuO = 0,0501; Cu 0/0 = 20,72.



Après passage à l'étuve à 150° :

Matière = 0,2565; CuO = 0,0695; Cu 0/0 = 21,63.
Matière = 0,1436; CuO = 0,0384; Cu 0/0 = 21,37.
Le sel anhydre demande Cu 0/0 : 21,81.

Chlorure de l'acide amyloxy-cyclo-butane-dicarbonique.



Les chlorures d'acide malonique substitué sont peu nombreux : ils ont tous été faits par action de PCl^5 sur l'acide correspondant. Pour avoir un rendement convenable en chlorure de l'acide malonique, Auger (20) emploie le chlorure de thionyle. C'est ce dernier que j'ai choisi : il a l'avantage de ne pas donner de sous-produits solides ou liquides, comme le fait PCl^5, et de s'éliminer facilement quand la réaction est terminée, grâce à son point d'ébullition assez bas, 78°.

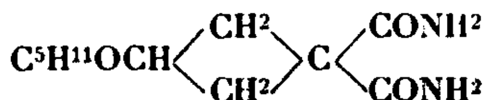
30 gr. d'acide brut, soit 1/7 de molécule, sont mis dans 2/7 de molécule de chlorure de thionyle, soit 34 gr., plus un léger excès pour compenser les pertes dues à l'évaporation. Au-dessus du ballon, on dispose un réfrigérant ascendant avec récipient à lessive de soude. La réaction s'amorce vers 30° et reste très régulière. Quand le dégagement de SO^2 et de HCl cesse, on porte le bain-marie à l'ébullition sans réfrigérant, pour chasser les gaz dissous et sans changer de ballon on distille dans le vide. On recueille, sous 15 mm., entre 140° et 155°, 20 gr. de dichlorure : le rendement est de plus de 50 0/0, sans tenir compte des portions de tête ayant distillé entre 80° et 140° sous la même pression. On les utilisera dans la suite.

Le dichlorure est un liquide huileux, de couleur ambrée, d'odeur spéciale un peu piquante, fumant à peine à l'air.

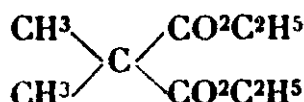
Ebull. 143°-145° sous 15 mm.
Analyse du chlore :
Matière = 0,1883 ; Ag = 0,1525 ; Cl 0/0 = 26,60.
Matière = 0,2140 ; Ag = 0,1718 ; Cl 0/0 = 26,68.
Cl 0/0 : calculé 26,59.

Il est intéressant de constater que, ni le groupe éther-oxyde, ni le noyau cyclo-butanique n'ont été altérés par HCl et qu'il ne s'est pas formé de lactone.

Diamide.

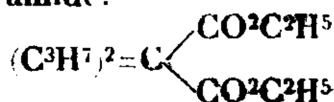


Fischer et Dilthey (21) ont démontré que, lorsqu'on traite par l'ammoniaque les éthers éthyliques de l'acide malonique disubstitué, on n'obtient pas l'amide, ou elle ne se fait qu'avec des rendements très faibles. Ainsi, l'éther :



(20) Auger, *Ann. Phys. et Chim.* (6), t. **22**, p. 345.
(21) Fischer et Dilthey, *D. ch. G.*, t. **35**, p. 851 et seq.

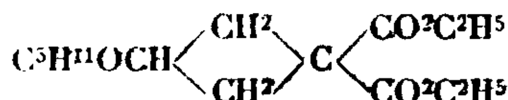
ne donne que 2,6 0/0 d'amide.



après soixante jours de contact avec une solution d'ammoniaque aqueuse, ne produit aussi que 2,6 0/0 d'amide. De ces faits, ils tirent la conclusion suivante : la transformation d'un groupe — $CO^2C^2H^5$ en — $CONH^2$, par action de l'ammoniaque, est donc facilitée par la présence d'un CH^2 ou d'un CH dans le voisinage du carboxéthyle.

Mlle Freylon (22) prépare la diamide par action de l'ammoniaque sur l'isobutylmalonate d'éthyle, réaction qui ne réussit plus, même après un contact de plus d'une année, avec la solution ammoniacale du diisobutylmalonate de méthyle.

Comme le fait prévoir la règle de Fischer et Dilthey, l'éther éthylique :

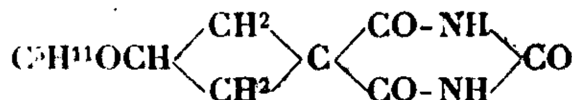


ne précipite pas par NH^3. Je traite donc les produits de tête, 80°-140°, de la préparation précédente du dichlorure, de la façon suivante.

Dans une solution concentrée de NH^3, je verse goutte à goutte le dichlorure tout en refroidissant. La réaction est très énergique : chaque goutte fait entendre un bruit de fer rouge plongé dans l'eau. On entretient la concentration en NH^3 par un courant de ce gaz. La diamide précipite sous forme d'une poudre blanche. On la purifie par l'alcool bouillant.

Lamelles nacrées, insolubles dans l'eau, dans l'alcool froid.
Fusion au Maquenne : 177°5.
Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) (23).
Subst. = 0,2080, N = 0,0264.
N 0/0 : calculé 12,28; trouvé 12,71.

Acide amyloxy-1-cyclo-butane barbiturique.



Le dichlorure réagit sur l'urée comme le chlorure de l'acide malonique.

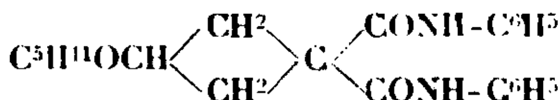
On chauffe au bain-marie une portion de dichlorure brut avec la quantité équivalente d'urée, jusqu'à ce que HCl ne se dégage plus. On a alors une masse cristalline qu'on purifie par l'alcool bouillant.

Lamelles nacrées, insolubles dans l'eau froide.
Fusion au Maquenne : 222°-223°.
Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) :
Matière = 0,2174. N = 0,0252.
N 0/0 : calculé 11,02; trouvé 11,60.

(22) Freylon, *Ann. Ch. et Ch.* (8), t. 20, p. 645.
(23) Pour cette analyse et les suivantes, la matière a été attaquée selon la méthode de Wunder et Lascar, par SO^4H^2, en présence d'anhydride vanadique, *Ann. Ch. Anal.*, t. 19, p. 22[illegible].

On sait que les dérivés alcoylés de l'acide barbiturique ont des propriétés hypnotiques d'autant plus fortes que les radicaux substitués sont plus lourds. Ainsi l'acide diéthyl-barbiturique est bien plus hypnotique que le dérivé diméthylé. Quelles propriétés aurait une malonylurée sur laquelle est greffé un noyau cyclique portant une fonction éther-oxyde qu'on pourrait d'ailleurs remplacer par une fonction alcool? Les recherches de ce genre ne peuvent être faites que par des spécialistes et dans un laboratoire de chimie thérapeutique (24).

Dianilide.



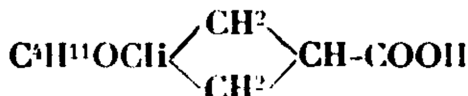
2 gr. de chlorure d'acide, soit, 1/100 de molécule, sont traités de la manière suivante.

On dissout 4/100 de molécule d'aniline dans deux fois son volume d'éther anhydre et dans la solution on verse doucement le chlorure; la réaction est très vive; l'éther en ébullition reflue, grâce à un bon réfrigérant. La réaction terminée, on chasse l'éther : il reste un solide, mélange de chlorhydrate d'aniline et de dianilide. On lave à l'eau, pour éliminer le chlorhydrate jusqu'à ce que l'acide chromique ne donne plus, avec l'eau, la réaction du noir d'aniline. Le produit insoluble est purifié par cristallisation dans l'alcool.

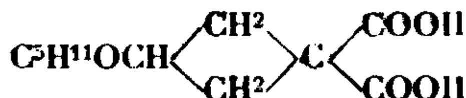
(Fines aiguilles, blanches, soyeuses. Fusion 175°).

Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) :
Subst. = 0,3409. N = 0,0235
N 0/0 : calculé 7,36; trouvé 6,91.

Acide amyloxy-1-cyclo-butane-carbonique-3.



Le diacide :



est chauffé au bain de paraffine : le thermomètre, plongé dans le liquide marque 120°; un abondant dégagement de CO^2 se manifeste. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il cesse. Il reste un liquide huileux, ayant une réaction acide. On le purifie par distillation, qui se fait sans décomposition sensible.

Ebull. 164°-166° sous 10 mm.
Densité = 1,003; n_D = 1,45412.
Réf. mol. : calculée 49,36; trouvée 50,21.
L'exaltation est donc 0,85.

Cet acide est un liquide gras, d'odeur faible, insoluble dans l'eau, ne précipitant pas par les sels de Cu, de Ca : il a donc des propriétés physiques très différentes de celles du diacide.

(24) M. Fourneau, de l'Institut Pasteur, a bien voulu s'intéresser à ce dérivé et en essayer l'action sur l'organisme des animaux.

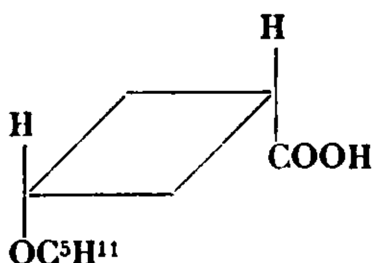
Le sel d'argent étant insoluble, je l'ai employé pour doser cet acide.

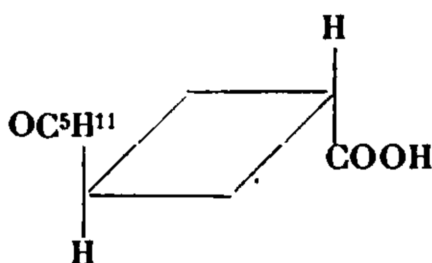
Subst. = 0,2330; Ag = 0,0866.
Subst. = 0,3056; Ag = 0,1132.

Ag 0/0 calculé pour $C^5H^{11}OCH\langle {CH^2 \atop CH^2} \rangle CH\text{-}COOAg$, 36,83

Trouvé : 37,21, 37,04.

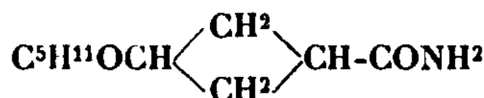
L'acide amyloxy-1-cyclo-butane carbonique-3 peut évidemment se présenter sous les deux formes isomères *cis* et *trans*.





Nous montrerons plus loin, que même dans le cas où la fonction éther-oxyde est remplacée par une fonction alcool, et où la fonction alcool est le plus près possible de la fonction acide, isomère *cis*, ces deux fonctions ne réagissent pas l'une sur l'autre. L'aptitude réactionnelle des deux fonctions dans la forme *cis* ne peut donc servir ni à la caractériser, ni à l'isoler. Une étude approfondie de cet acide-alcool résoudrait peut-être cette difficulté.

Amide.

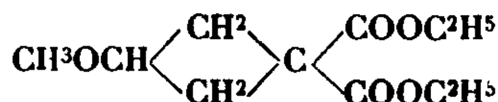


L'acide est traité par le chlorure de thionyle, de la même manière que le diacide : la réaction s'amorce vers 50°. Le liquide, chlorure de l'acide, bout sous 14 mm., vers 100°-120°. Je l'ai employé brut à faire l'amide.

Par cristallisation dans l'alcool on obtient des lamelles nacrées, de fusion 131°-132°.

Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) :
Subst. = 0,3815. N = 0,0289.
N 0/0 : calculé 7,56; trouvé 7,58.

Méthoxy-1-cyclo-butane-dicarbonate d'éthyle-3-3.

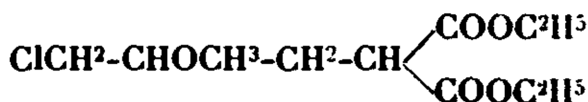


La purification de ce corps, préparé par



est pénible.

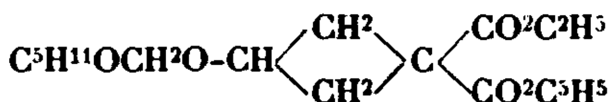
L'éther méthylique dibromé bout 42° plus bas que l'éther amylique correspondant. L'amyloxy-cyclo-butane-dicarbonate d'éthyle ayant comme point d'ébullition 175° sous 12 mm., le méthoxy devrait bouillir vers 135° sous la même pression. Le composé linéaire :



distille à 157°. Comme il a dû s'en former, sa présence rend le fractionnement difficile. Pour avoir un point fixe, je laisse la portion de 130°-140° en contact pendant deux jours avec KOH solide. J'obtiens alors un liquide possédant les caractères suivants :

Ebull. 130° sous 10 mm.
Densité à 13° = 1,076; n_D = 1,441.
Réf. mol. : calculée 55,75; trouvée 56,42.
L'exaltation est de 0,67.

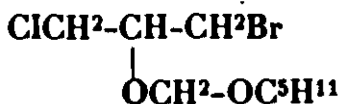
ARTICLE 2. — *Formal amylique de l'oxy-1-cyclo-butane-dicarbonate d'éthyle-3-3.*



La synthèse de ce formal est faite exactement de la même manière que celle de l'éther-oxyde amylique, décrite dans l'art. Ier : on remplace :

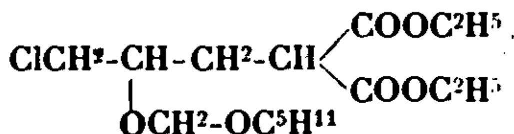


par le formal amylique chlorobromé



Le produit de la réaction a été rectifié sous 18 mm. On recueille d'abord un peu de malonate, très peu de formal, puis, entre 190-195°, le formal cherché avec un rendement de 60 0/0. Il est remarquable qu'on puisse distiller ce formal mixte à une température aussi élevée, sans décomposition sensible.

Le résidu recueilli entre 210 et 240° sous la même pression ne peut être rectifié : il y a décomposition à chaque tour de distillation et changement de point d'ébullition. Je pensais rencontrer dans ce résidu :

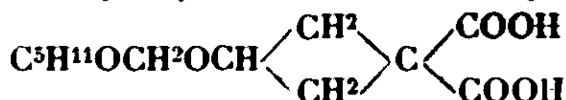


Ce composé ne doit pas être distillable sous 18 mm. En effet, en combinant un équivalent de formal amylique chlorobromé avec un équivalent de malonate monosodé pour obtenir le chlorure ci-dessus donné, j'ai eu les mêmes ennuis à la rectification.

Le formal amylique du cyclo-butanol-dicarbonate d'éthyle est un iquide incolore, huileux, d'odeur amylique.

Ebull. 190-195° sous 18 mm.
Densité à 14° = 1,04. n_D = 1,44481.
Réf. mol. : calculée 80,48; trouvée 80,83.
Cryoscopie dans l'acide acétique.
P. M. : calculé 316; trouvé 310.

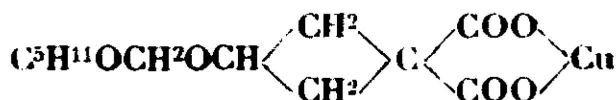
Formal amylique
de l'acide oxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3 :



Après saponification de l'éther diéthylique, on traite le liquide résultant par HCl gazeux, en ayant soin de refroidir par un bon mélange de glace et de sel, pour empêcher la coupure de la fonction formai.

On opère ensuite exactement comme dans la préparation du diacide éther-oxyde amylique. Les mêmes phénomènes se sont présentés. Cristallisation : les cristaux ont servi à faire le sel de Cu. Puis, aux essais suivants, aucune cristallisation, malgré amorçage par petits cristaux.

Sel de Cu de l'acide

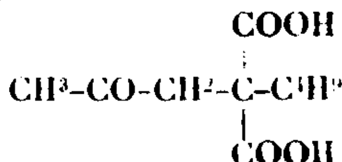


Même méthode que pour obtenir le sel amyloxy. Il en a la même couleur bleue à l'état hydraté, violette à l'état anhydre.

Analyse de Cu :
Matière = 0,2213 ; CuO = 0,0522; Cu 0/0 = 18,85.
Matière = 0,2416; CuO = 0,0568; Cu 0/0 = 18,78.
Cu 0/0, calculé pour le sel à 1 H^2O = 18,72.
Après passage à l'étuve à 150°, on a :
Matière = 0,1798; CuO = 0,044 ; Cu 0/0 = 19,55.
Matière = 0,4421 ; CuO = 0,1092 ; Cu 0/0 = 19,74.
Cu 0/0, calculé pour le sel anhydre : 19,77.

Remarque sur la saponification des éthers des dérivés du cyclo-butanol-dicarbonique.

Nous avons vu, dans les deux articles précédents qu'il est très difficile d'isoler à l'état pur l'acide amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3.3 et l'acide formai. Gault et Salomon (25) ont eu les mêmes difficultés dans la préparation de l'acide isobutylacétyl-malonique :

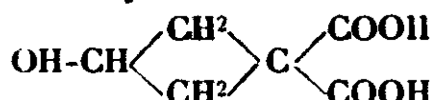


par saponification de son éther.

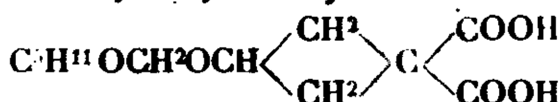
(25) GAULT et SALOMON. *An. Chim.* (10), t. 2, p. 109.

Ils attribuent leur insuccès à un empêchement stérique, « comme on en rencontre plusieurs exemples dans la série malonique et iso-succinique. » Ils citent à l'appui de leur remarque plusieurs expériences de chimistes ; la saponification n'est pas toujours complète et même il y a souvent perte partielle de CO^2. Il n'est donc pas étonnant que le noyau cyclo-butanique apporte à la saponification normale les mêmes empêchements que la présence de radicaux alcooliques substitués; l'éther non saponifié, l'éther-acide, par leur viscosité, s'opposeraient à la formation des cristaux du diacide.

ARTICLE 3. — *Acide cyclo-butanol-1-dicarbonique-3.3* :

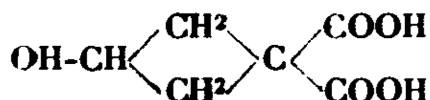


Hydrolyse du formal :



On emploie l'acide brut isolé après saponification du formal amyloxy-diéthylique.

Un formal traité par l'eau acidulée donne ordinairement ses deux alcools : on devrait donc obtenir l'alcool amylique et le diacide alcool :



On soumet le formal amylique de l'ac. oxy-cyclobutane-dicarbonique à une ébullition de cinq heures, avec de l'eau très légèrement acidulée par SO^4H^2. On a toujours deux couches. La couche insoluble dans la couche aqueuse est isolée et rectifiée; on recueille deux fractions, l'une bouillant à 130°, l'autre à 250°.

La première a tous les caractères de l'alcool amylique : point d'ébullition, odeur.

Densité à 18° = 0,818. n_D = 1,4076.
Les auteurs donnent pour $C^5H^{12}O$:
Densité = 0,814. n_D = 1,4096.
Rét. mol. : trouvée 26,52; calculée 26,81.

La deuxième portion est le formal symétrique :



Sa densité à 15° est 0,813. Arnhold, qui a préparé ce formal, donne D à 21° = 0,835. La réfraction moléculaire trouvée est 55,768; la théorie demande 56,284. Malgré la différence de 0,516 un peu forte, il semble qu'il n'y ait aucun doute à avoir sur l'existence du formal symétrique amylique.

Il se formerait de la façon suivante :

Le premier temps de l'hydrolyse donne, avec du formol CH^2O, les deux alcools. Mais l'alcool amylique est insoluble dans l'eau, tandis que l'alcool cyclobutane-dicarbonique y est très soluble, comme nous le verrons plus loin. On a donc dans les deux couches

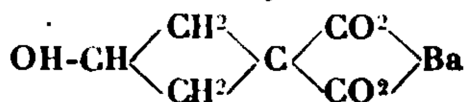
deux réactions différentes. Dans la couche amylique, le formol CH^2O, sous l'influence catalytique de l'acidité, réagit sur l'alcool pour donner l'équilibre :



L'eau s'éliminant dans la couche soluble, l'équilibre se fait surtout dans le sens de gauche à droite.

Au contraire, dans la couche aqueuse, l'eau formée par la réaction ne fait qu'augmenter la très grande quantité mise pour l'hydrolyse, si bien que l'équilibre se fait totalement dans le sens de droite à gauche, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas ou presque pas de formai symétrique cyclo-butanique; l'acide cyclo-butanol dicarbonique résultant de la coupure reste inaltéré.

Sel de baryum :



La couche aqueuse recueillie après hydrolyse du formai indique une réaction fortement acide, qui ne peut être donnée par la petite quantité de SO^4H^2 mise pour l'hydrolyse. On neutralise par de l'eau qu'on a saturée de baryte à l'ébullition. Après repos, on filtre pour éliminer la petite quantité de SO^4Ba; on lave le précipité avec très peu d'eau bouillante qu'on ajoute à la liqueur filtrée. Par l'évaporation au bain-marie se déposent des cristaux de sel de Ba. On les purifie par cristallisation dans l'eau.

Fines aiguilles incolores, très réfringentes, solubles dans l'eau.

Dosage de Ba :

Matière = 0,2745; SO^4Ba = 0,1834; Ba 0/0, 39,33.
Matière = 0,1960; SO^4Ba = 0,1303; Ba 0/0 = 39,13.

Le sel $CHOH\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle C \langle{}^{CO^2}_{CO^2}\rangle Ba$ contient 46,44 0/0 de Ba.

Cette différence de pourcentage de Ba doit être due à l'eau de cristallisation.

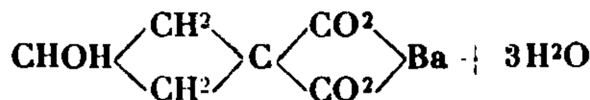
Les aiguilles transparentes du sel sont chauffées deux heures à l'étuve, à 140° ; elles perdent leur forme cristalline. Les analyses de Ba donnent alors les résultats suivants :

Matière = 0,2707; SO^4Ba = 0,2117; Ba 0/0, 46,04.
Matière = 0,2231; SO^4Ba = 0,1754; Ba 0/0 = 46,28.
Ba 0/0, calculé pour le sel anhydre : 46,44.

Dosage de l'eau de cristallisation :

Matière = 0,5177; H^2O = 0,0784; H^2O 0/0 = 15,13.
Pour $3H^2O$, on trouve : H^2O 0/0 = 15,45.

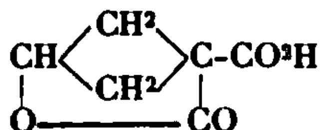
La formule du sel de Ba est donc :



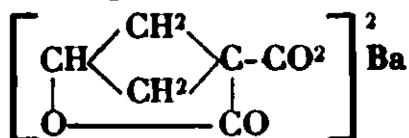
qui contient Ba 0/0 : 39,32.

Les premières analyses des aiguilles hydratées avaient donné : Ba 0/0 = 39,33 et 39,13.

Nous pouvons donc déjà admettre que l'acide de ce sel ne se lactonise pas. En effet, supposons qu'au cours de l'hydrolyse du formai, quand l'acide-alcool prend naissance, la température d'ébullition ait provoqué la lactonisation :

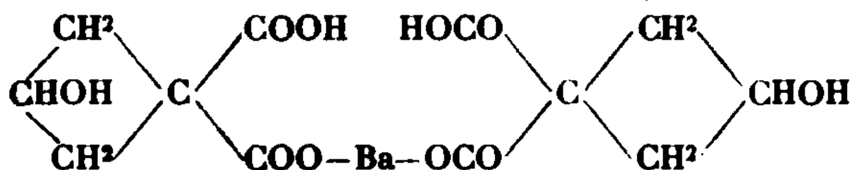


Cette lactone-acide, traitée par $Ba(OH)^2$, aurait donné le sel :



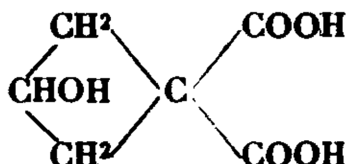
Il ne contient que 32,75 0/0 de Ba.

Mais, pendant l'évaporation au bain-marie, la liaison lactonique a pu s'ouvrir. Comme la neutralisation de l'acidité par $Ba(OH)^2$ a été faite avant cette évaporation, c'est-à-dire sur l'acide-lactone, on aurait recueilli des cristaux de sel acide de Ba, soit :



Son pourcentage en Ba est bien loin de celui trouvé ci-dessus.

Acide cyclo-butanol-1-dicarbonique-3.3 :



Pour avoir une nouvelle preuve de la présence dans cet acide-alcool des fonctions en position 1-4, je l'ai isolé à l'état de pureté et j'en ai dosé l'acidité.

On dissout, dans le moins possible d'eau, 14 gr. de sel de Ba bien cristallisé et on ajoute à la solution la quantité équivalente de SO^4H^2. On abandonne au bain-marie tiède, jusqu'à ce que le précipité de SO^4Ba soit bien tombé et on s'arrange de manière à n'avoir ni excès de SO^4H^2, ni excès de Ba, par addition de baryte ou de SO^4H^2. Alors on filtre. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu traité par l'eau, pour le faire cristalliser. Les cristaux sont lavés à l'éther et essorés.

Cristaux blancs, très fins, Fusion 125°. Solubles dans l'eau, presque insolubles dans les solvants organiques : éther, chloroforme, acétate d'éthyle.

Dosage de l'acidité en présence de phtaléine du phénol :,

Acide = 0,1177. NaOH, T = 0,1549, 9 cm³,8.

P. M. : trouvé 164,6.

Acide = 0,1773. NaOH, 14 cm³,8.
P. M. : trouvé 164,2.

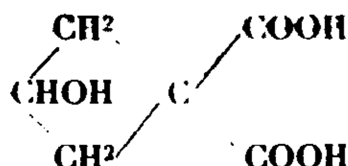
La théorie demande P. M. = 160.

Or, la lactone-acide a un poids moléculaire de 148. Il n'y a donc plus de doute à avoir : on a bien l'acide-alcool cherché.

Preuves stéréochimiques.

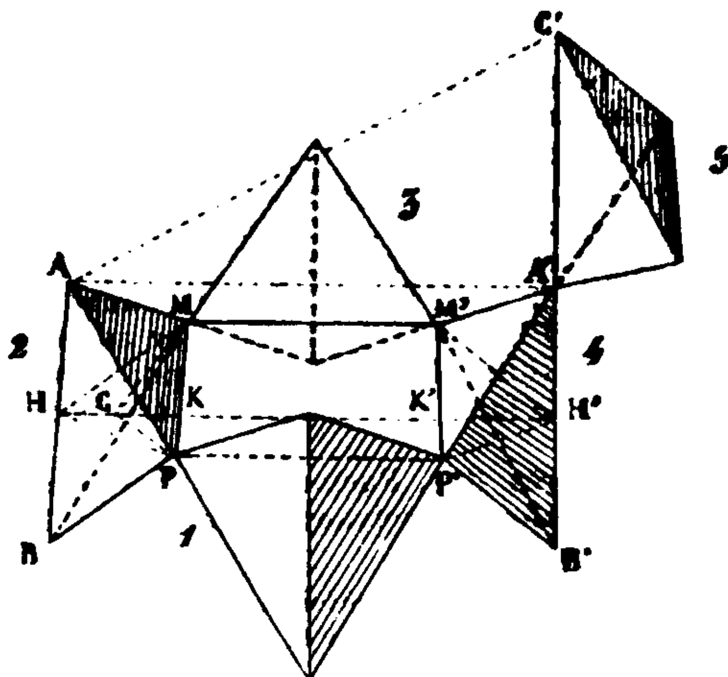
On sait que chez les acides-alcools 1.2, 1.3, la lactonisation est très difficile à effectuer, tandis que chez les acides-alcools linéaires 1.4 elle a lieu même à la température ordinaire, ce qui empêche de les isoler. On a montré, par des considérations stéréochimiques, que dans une molécule d'acide-alcool 1.2 ou 1.3, les deux oxhydryles OH étaient à une distance l'un de l'autre supérieure à la longueur de l'arête du tétraèdre, $d = a \times 1,62$ pour les acides alcools 1.2, $d = a \times 1,66$ pour les acides-alcools 1.3. Cette distance trop forte ne favorise pas la réaction des oxhydryles l'un sur l'autre. Au contraire, dans la molécule des acides-alcools 1.4, cette distance est réduite à $a \times 1,09$, et la lactonisation a lieu facilement.

Si on considère la formule :



il semblerait à première vue que les deux oxhydryles placés en 1 et 4 devraient donner la liaison lactonique.

Nous allons démontrer que ces deux groupes sont, par suite de la présence d'un noyau tétraméthyiénique, dans une position défavorable à la lactonisation. Pour cela, nous employerons la méthode utilisée pour les acides-alcools linéaires, celle des tétraèdres réguliers.

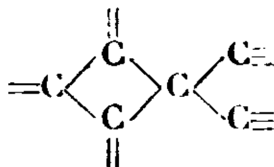


Le noyau tétraméthylique à quatre tétraèdres doit se présenter de la manière suivante :

Chacun de ces quatre tétraèdres a une arête AB perpendiculaire au plan du tableau, de sorte que l'arête MP, qui lui est opposée, est horizontale. Le plan horizontal passant par MP contient le carbone, centre d'attraction du tétraèdre et deux des quatre valences de ce carbone : CM et CP.

Si on dispose sur le plan du tableau les quatre tétraèdres ainsi posés perpendiculairement, de manière à ce que les deux valences horizontales de chacun, CM, CP, se joignent deux à deux, nous fermons la chaîne tétraméthylénique. Par raison de symétrie, ces valences devront faire entre elles le même angle et les arêtes horizontales MP des tétraèdres formeront un carré, MPM'P'.

Plaçons maintenant sur le tétraèdre 4 un autre tétraèdre 5, de telle manière que les valences de 4 et de 5 qui se rencontrent, soient en ligne droite. L'arête C'A' est dans le prolongement de l'arête A'B' et la droite C'B'A' est perpendiculaire au plan du tableau. En plaçant en B' un autre tétraèdre semblablement placé, on aurait la représentation de la formule plane :



En A plaçons l'oxhydryle OH de l'alcool et en C' celui du groupement acide O=C.OH, c'est-à-dire tous les deux dans la position la plus favorable à une action mutuelle.

Calculons la distance C'A qui les sépare.

AC' est l'hypoténuse du triangle rectangle AC'A'. La droite AA' est horizontale comme joignant les deux sommets de tétraèdres posés sur leur arête AB et A'B' perpendiculaire au plan horizontal, d'où :

$$AC' = \sqrt{\overline{C'A'}^2 + \overline{AA'}^2}$$

Le plan horizontal passant par les arêtes MPM'P' coupe les tétraèdres suivant un triangle isocèle, comme HMP et H'M'P', de hauteur HK et HK'. L'horizontale AA' est donc égale à 2 HK + MM'.

Faisons l'arête des tétraèdres égale à 1. On a C'A' = 1 et MM' = 1.

Reste à calculer HK en fonction de l'arête. $HK = \frac{\sqrt{2}}{2}$.

D'où : $$AC' = \sqrt{1 + (1 + \sqrt{2})^2} = 2,613$$

On voit l'influence de la structure du noyau tétraméthylénique sur la distance des groupes en position 1.4.

Remarques sur la réfraction moléculaire des composés cyclo-butaniques.

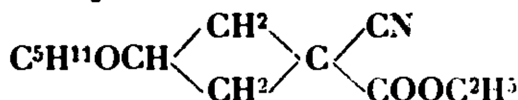
On a vu, au chap. III, art. 1, que les deux éthers-oxydes qui y sont étudiés, présentent une exaltation moléculaire assez forte.

Un autre corps à chaîne cyclo-butanique, que j'ai préparé et

Noyau tétraméthylénique.

	R. M. calculée	R. M. trouvée	Exal.	Références
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle CH\text{-}NH^2$	21,91	22,28	0,37	Zelinsky, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 4746.
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle CH\text{-}OH$	19,93	20,42	0,49	—
— —	»	20,36	0,43	Demanioff et Dojarenko, *Journ. Soc. ph. ch. R.*, t. **39**, p. 672.
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle C{=}O$	18,88	18,97	0,49	Kijner, *Journ. Soc. ph. ch. R.*, t. **39**, p. 922.
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle CH\text{-}CH^2OH$	24,53	25,06	0,53	Demanioff, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 4959.
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle C\langle{CH^2OH \atop CH^2OH}$	30,66	31,15	0,49	Zelinsky et Ujedinoff. *D. ch. G.*, t. **46**, p. 1093.
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle CH\text{-}COH\langle{CH^3 \atop CH^3}$.	33,35	33,94	0,09	Kijner, *Journ. Soc. ph. ch. R.*, t. **37**, p. 509.
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle CH\text{-}CBr\langle{CH^3 \atop CH^3}$.	40,09	39,9	— 0,19	—
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle C{=}C\langle{CH^3 \atop CH^3}$	31,86	32,04	0,18	—
$CH^2\langle{CH^2 \atop CH^2}\rangle CH\text{-}COH\langle{C^2H^5 \atop C^2H^5}$	42,95	42,78	— 0,17	Kijner et Amosoff, *Journ. Soc. ph. ch. R.*, t. **37**, p. 517.

dont la description n'est pas faite dans ce travail, a aussi une réfraction moléculaire anormale, le mononitrile de l'acide amyloxy-cyclobutane-dicarbonique :



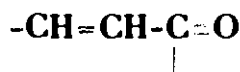
D'où provient cette anomalie ?

Il est bien connu que la présence du noyau tétraméthylénique dans une molécule provoque une exaltation de la réfraction moléculaire d'environ 0,46, à moins que la fixation d'une chaîne latérale sur ce noyau apporte un affaiblissement à son action exaltante. C'est ce que montre le tableau ci-joint :

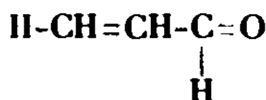
Mais il est une autre cause d'exaltation : l'existence de liaisons doubles conjuguées :



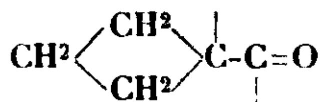
Un des groupes à liaisons doubles —CH = CH— peut être remplacé par un groupe différent possédant aussi une liaison double, comme —C = O. On a alors le système :



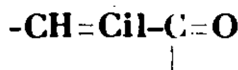
qui apporte lui aussi une perturbation. Ainsi l'acroléine a une forte exaltation moléculaire :



Si on considère le noyau tétraméthylénique, cause par lui-même d'exaltation, comme faisant le même effet qu'une double liaison, le système :

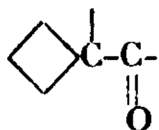


sera analogue au système :



et ainsi sera expliquée l'exaltation que nous avons remarquée.

Voici les corps possédant le système :



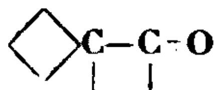
que j'ai trouvés et ceux que j'ai préparés.

Le premier et le troisième corps ont une exaltation notablement inférieure à celle des autres. D'où vient cette différence ? Il est peut-être prématuré d'en chercher une explication. Les composés

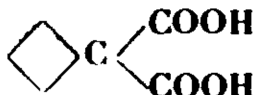
Noyau tétraméthylénique conjugué avec double liaison.

	R. M. calculée	R. M. trouvée	Exal.	
$CH^2\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>CH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>CH^2$	41,19	41,76	0,57	Demianoff et Dojarenko, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 2594.
$CH^2\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>CH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH^2-CH\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>CH^2$	45,64	46,53	0,89	Demianoff, *Journ. S. ph. ch. R.*, t. **42**, p. 867.
$CH^2\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>CH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$	24,62	25,13	0,57	Bruhl, *D. ch. G.*, t. **32**, p. 1225.
$C^5H^{11}OCH\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>C\left<{}^{\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OC^2H^5}_{COOC^2H^5}\right.$	74,22	75	0,78	Blanchard.
$CH^3OCH\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>C\left<{}^{\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OC^2H^5}_{CO^2C^2H^5}\right.$	55,75	56,42	0,67	—
$C^5H^{11}OCH\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>CH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$	49,36	50,21	0,85	—
$C^5H^{11}OCH\left<{}^{CH^2}_{CH^2}\right>C\left<{}^{\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OC^2H^5}_{CN}\right.$	63,29	64,06	0,77	

tétraméthyléniques possédant le groupement à double lieison :



sont peu nombreux. En plus de ceux donnés dans ce tableau, il y a l'acide cyclo-butane-dicarbonique :



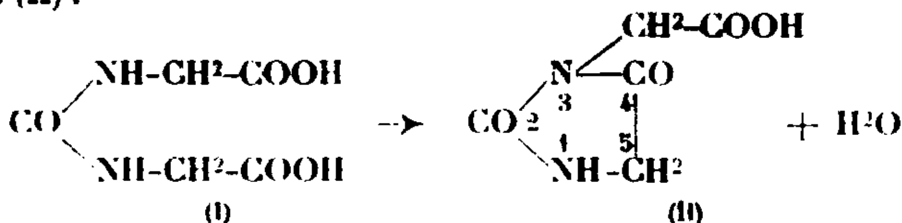
Malgré toutes mes recherches, je n'ai pas trouvé trace des constantes qui m'auraient permis de calculer sa réfraction moléculaire.

(Faculté libre des Sciences, Angers.)

N° 29. — Sur le passage des composés du type acide carbamido-diacétique aux composés du type acide hydantoïne-3-acétique et inversement; par MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.

(27.12.1930.)

Il est bien établi que, sous l'influence des acides minéraux, ClH en particulier, les composés du type acide carbamido-diacétique (I) sont transformés en composés du type acide hydantoïne-3-acétique (II) :



Nous rappellerons, entre autres faits, que parmi les modes de préparation de l'acide hydantoïne-3-acétique (1) figure l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide carbamido-diacétique (Wessely et John) (2) ou sur l'éther de ce dernier (Gränacher et Landolt) (3). Sa préparation par hydrolyse directe du carbamido-dimalonate d'éthyle $CO:[NH-CH=(COOC^2H^5)^2]^2$ telle que nous l'avons décrite dans un précédent mémoire relève d'un processus analogue.

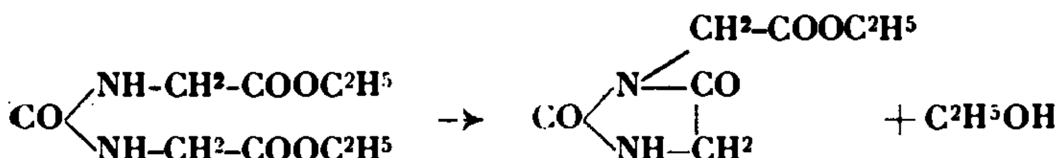
A ces différentes constatations nous pouvons ajouter la suivante qui n'avait pas encore été signalée :

(1) On trouvera dans la thèse de M. V. Cerchez (Lyon 1929), la bibliographie complète et un résumé des divers travaux concernant les trois acides hydantoïne-acétique connus.

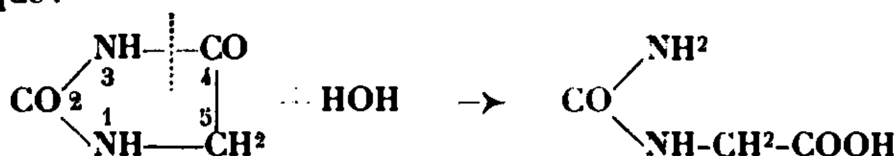
(2) Wessely et John, *Zeit. physiol. Ch.*, 1927, t. 170, p. 167. Signalons en passant que ces auteurs ont fait remarquer que leur acide carbamido-diacétique est différent de celui fondant à 166-168° décrit sous le même nom par Morel, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 119.

(3) Granacher et Landolt, *Helv. chim. Acta*, 1927, t. 10, p. 805.

Quand on chauffe à reflux pendant 3 heures du carbamido-diacétate d'éthyle (P. F. 147-148°) avec 20 fois son poids d'alcool absolu préalablement saturé de gaz chlorhydrique à la température de 0° C, qu'on évapore le dissolvant dans le vide et qu'on reprend le résidu par de l'alcool absolu, on obtient une abondante cristallisation de fines aiguilles feutrées fondant à 120° constituées par de l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle. Ce dernier peut donc, dans ces conditions, prendre *directement* naissance à partir de l'éther carbamido-diacétique et cela selon l'équation :

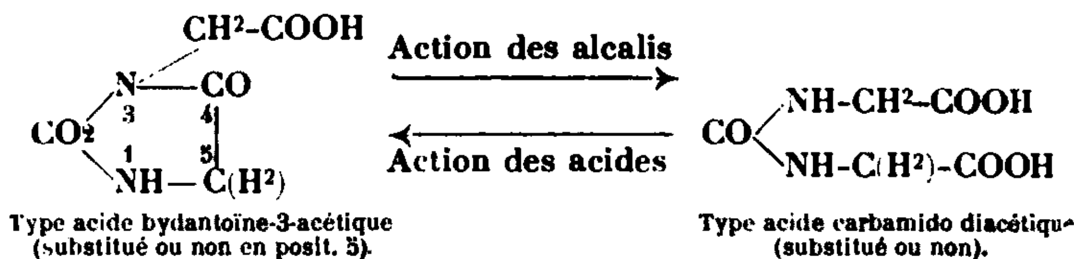


Inversement, on sait depuis longtemps (4) que sous l'influence de l'eau de baryte à l'ébullition, l'hydantoïne fournit l'acide hydantoïnique :



et il ressort nettement de l'ensemble des recherches effectuées sur les composés du genre acide hydantoïne-3-acétique et en particulier sur les dérivés de cet acide substitué en position 5 (tels que les acide 5-benzylidène- et 5-benzyl-hydantoïne-3-acétique, etc.) (5) qui se trouvent avoir été connus avant l'acide hydantoïne-3-acétique lui-même, que ces corps sont *très sensibles à l'action des alcalis*. Ces derniers ouvrent en effet la chaîne cyclique *entre les positions 3 et 4* pour donner des composés du type acide carbamido-diacétique lesquels peuvent à leur tour être retransformés en dérivés de l'hydantoïne par action des acides minéraux.

La fermeture de la chaîne sous l'action des acides et son ouverture, entre les positions 3 et 4, sous l'action des alcalis apparaissent donc comme un caractère tout à fait général des corps de cette catégorie, constatation qu'on peut schématiser ainsi :



Type acide hydantoïne-3-acétique (substitué ou non en posit. 5).

Type acide carbamido diacétique (substitué ou non).

Cependant, une expérience de Grãnacher et Landolt (*loc. cit.*) ne

(4) A. V. Bæyer, *Lieb. Ann.*, 1864, t. 130, p. 129.

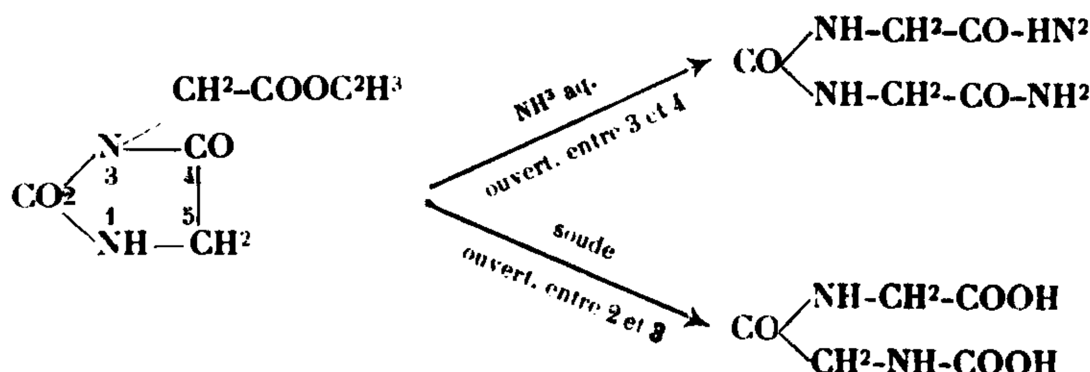
(5) Johnson et Bates, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1916, t. 38, p. 1087; voir aussi Tropp, *D. ch. G.*, 1929, t. 61, p. 1431 puis Johnson et Hahn, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 1258.

paraissait pas s'accorder avec les données ci-dessus. Dans un long et important travail au cours duquel les propriétés de l'acide hydantoïne-3-acétique ou de ses dérivés sont décrites avec plus de détails que cela n'avait été fait jusqu'alors, ces auteurs relatent les deux faits suivants :

Sous l'action de l'*ammoniaque* en solution aqueuse concentrée l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle (P. F. 120°) se dissout entièrement en fournissant le *carbamido-diacétamide* $CO:(NH-CH^2-CONH^2)^2$ fondant à 226-228° identique à celui qui résulte de l'action de l'ammoniac anhydre liquide sur l'éther carbamido-diacétique.

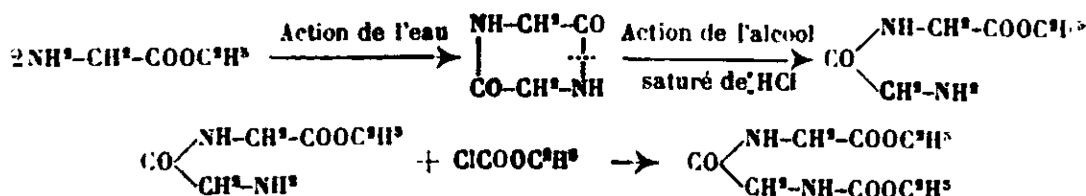
Par contre, lorsqu'on chauffe au B.M., pendant 1 heure ou 2, l'acide hydantoïne-3-acétique avec 15 fois son poids d'une solution normale *de soude* et qu'on neutralise ensuite exactement avec une solution normale d'acide sulfurique, on obtient un acide, fondant vers 208° en se décomposant, qui correspondrait au diacide $CO<\begin{matrix}NH-CH^2-COOH\\CH^2-NH-COOH\end{matrix}$ décrit par E. Fischer (6) sous le nom d'*acide glycylglycinecarbonique*.

Du rapprochement de ces deux constatations il résulterait donc que sous l'action de l'ammoniaque le cycle s'ouvre *normalement* entre les atomes 3 et 4 tandis que sous l'action de la soude il s'ouvrirait entre les atomes 2 et 3, conclusion qu'il faudrait schématiser de la façon suivante :



Or, l'ouverture du cycle hydantoïnique entre les positions 2 et 3

(6) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1095. Cet auteur croyait avoir préparé le diacide répondant à la constitution ci-dessus en saponifiant par un excès d'alcali le diéther éthylique correspondant provenant lui-même de la succession des opérations suivantes :



Cf aussi E. Fischer et Fourneau, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2868, puis E. Fischer et Otto, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 2106. Nous verrons plus tard que si l'existence et la constitution de ce dernier diéther ne sont pas contestables il n'en est pas de même de l'existence du diacide qui devrait théoriquement en résulter par saponification.

n'avait jusqu'alors jamais été signalée. Il y avait donc là une anomalie dont Gränacher et Landolt furent les premiers surpris et qui valait la peine d'être éclaircie.

Pour savoir à quoi nous en tenir nous avons soumis d'une part le carbamido-diacétate d'éthyle CO : $(NH\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5)^2$ et d'autre part l'acide hydantoïne-3-acétique (ou son éther éthylique) à l'action de divers réactifs tels que l'eau surchauffée, l'ammoniaque et les alcalis fixes.

Avant d'aborder la description de ces opérations, nous croyons devoir préciser comment nous nous sommes procurés les matières premières nécessaires.

Nous avons préparé l'*éther carbamido-diacétique* en partie par éthérification *ménagée* de l'acide correspondant (7), en partie par action du phosgène sur le glycocollate d'éthyle comme l'avait fait E. Fischer (8). Pour cette dernière opération la matière première initiale était en somme le glycocolle. Au lieu de préparer celui-ci par la réaction classique de l'ammoniaque sur l'acide chloracétique (9), opération qui présente l'inconvénient de fournir simultanément du chlorhydrate d'ammoniaque dont l'élimination ultérieure est laborieuse, nous avons — après essai comparatif — préféré mettre à profit le procédé dont nous avons parlé dans un précédent mémoire et qui consiste à saponifier l'aminomalonate d'éthyle soit par l'eau surchauffée ce qui donne directement l'acide aminoacétique désiré, soit par ébullition avec de l'acide chlorhydrique dilué ce qui le fournit alors à l'état de chlorhydrate. Dans l'un et l'autre cas il suffit d'évaporer à sec au B.-M. dans le vide et d'éthérifier le résidu en le chauffant avec environ 10 fois son poids d'alcool absolu dans lequel on fait continuellement passer *un large excès* de gaz HCl bien sec. Quand tout est dissous on laisse refroidir et essore le chlorhydrate de glycocollate d'éthyle qui s'est déposé et que l'on purifie par une nouvelle cristallition dans l'alcool absolu. En partant de 50 gr. de glycocolle on recueille ainsi 77 gr. de chlorhydrate d'éther fondant à 144° au lieu des 92 gr. exigés par la théorie soit un rendement voisin de 84 0/0.

Le chlorhydrate d'aminoacétate d'éthyle peut être transformé directement en carbamido-diacétate d'éthyle par action du phosgène eu milieu aqueux ainsi que l'ont réalisé Gränacher et Landolt (*loc. cit.*). Si l'on préfère partir de l'éther aminé lui-même pour le traiter par le phosgène en milieu toluénique comme le fit E. Fischer, il faut au préalable éliminer l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de glycocollate d'éthyle en se conformant pour cela aux indications données par ce dernier auteur.

Le carbamido-diacétate d'éthyle fond à 147-148°. Nous avons

(7) Nous avons exposé dans un mémoire antérieur que l'acide carbamido-diacétique s'obtient aisément par saponification *alcaline* du carbamido-N.N-dimalonate d'éthyle et que son éthérification, très facile, nécessite cependant certaines précautions pour éviter la fermeture de la chaîne.

(8) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 433.

(9) Procédé Hantsch et Metcalf, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1681 puis Hantsch et Silberrad, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 70.

vérifié que, quelle que soit son origine, il se comportait toujours de la même manière dans les transformations dont il sera question plus loin.

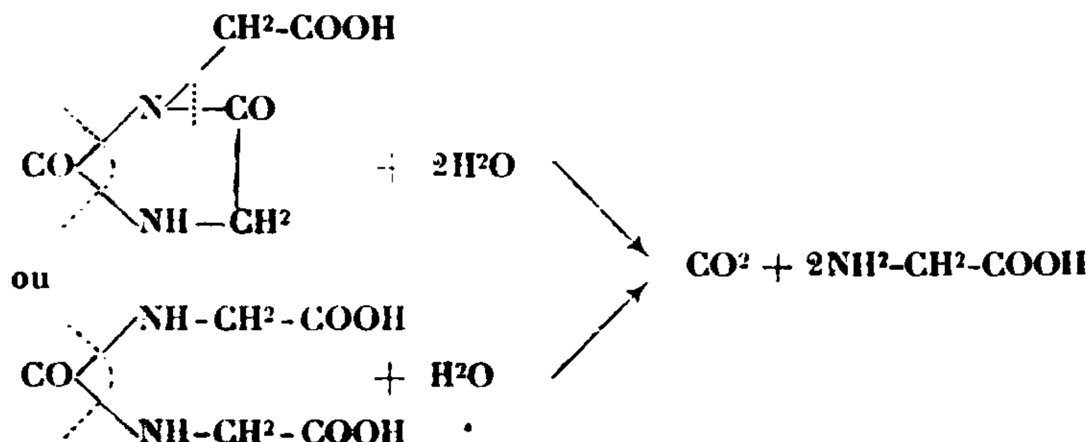
Quant à l'*acide hydantoïne-3-acétique* dont nous nous sommes servis il provenait pour la plus grande partie de l'hydrolyse, par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 ($d = 1{,}015$ env.) à l'ébullition, du carbamido-N-N'-dimalonate d'éthyle mais nous en avons également préparé, avec un rendement intégral, en hydrolysant de la même manière le carbamido-diacétate d'éthyle.

Pour transformer l'acide hydantoïne-3-acétique en *éther éthylique*, lequel fond à 120°, on peut, ainsi que le firent Gränacher et Landolt chauffer à 180° pendant 3 heures l'acide en question avec 15 fois son poids d'alcool ordinaire. Mais, nous avons jugé plus pratique de réaliser l'éthérification en faisant tout simplement bouillir ledit acide avec 10 fois son poids d'alcool absolu additionné de quelques gouttes d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique. Dès que la dissolution est achevée, on laisse refroidir. Le contenu du ballon se prend alors en une masse pâteuse qui n'est essorable qu'après broyage dans un mortier et qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

Voici maintenant les résultats de nos expériences sur ces diverses matières premières :

1° *Action de l'eau surchauffée sur les acides hydantoïne-3-acétique et carbamido-diacétique ou sur leurs éthers.* — Quand on chauffe ces 2 acides ou leurs éthers-sels à 170-180° pendant une dizaine d'heures avec environ 20 fois leur poids d'eau, on les scinde en CO^2 et *glycocolle* que nous avons caractérisé en le transformant en éther éthylique lequel fond à 144°.

Cette scission, représentable par les équations :



ne nous étant d'aucune utilité au point de vue des déductions que nous envisageons, nous la signalons simplement à titre documentaire et nous rappellerons, pour mémoire également, que l'alcool ne la produit pas puisque Gränacher et Landolt ont précisément obtenu l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle en chauffant à 180° l'acide hydantoïne-3-acétique avec de l'alcool ;

2° *Action de l'ammoniaque sur le carbamido-diacétate d'éthyle.* — Selon Gränacher et Landolt l'éther carbamido-diacétique ne donne

pas de diamide au contact de l'ammoniaque en solution aqueuse qui le décompose d'une façon différente mais ils ajoutent que l'emploi de l'ammoniac liquide anhydre permet d'arriver au diamide correspondant CO:(NH-CH^2-CONH^2)^2 dans lequel ils n'ont dosé que l'azote et auquel ils assignent le point de fusion de 226-228°.

Nous avons observé qu'il n'est nullement indispensable d'avoir recours à un traitement aussi énergique pour réaliser la réaction désirée. Il suffit en effet d'agiter vivement pendant quelque temps le carbamido-diacétate d'éthyle avec 10 fois son poids d'une solution aqueuse très concentrée d'ammoniaque (solution sursaturée de gaz NH^3 à la température de 0°) pour s'apercevoir qu'il se dissout peu à peu et que les fines aiguilles dont il était constitué sont remplacées par une poudre blanche. Après essorage et recristallisation de cette poudre dans l'eau on recueille ainsi de petites paillettes brillantes, peu solubles dans l'eau, insolubles dans la plupart des solvants organiques et qui fondent, non pas à 226-228°, mais notablement au-dessus de cette température. En réalité elles commencent à se décomposer aux environs de 240° sur le bain de mercure et ne fondent instantanément que vers 260° *en se décomposant et en charbonnant.*

En dépit de la différence qui existe entre le point de fusion noté par Grànacher et Landolt et celui que nous avons observé, nous avons cependant certainement affaire au carbamido-diacétamide CO:(NH-CH^2-CONH^2)^2 ainsi qu'en témoigne l'analyse ci-dessous;

Trouvé : C 0/0, 34,31 ; H 0/0, 5,85; N 0/0, 31,97. — Calculé pour $C^5H^{10}O^3N^4$: C 0/0, 34,5 ; H 0/0, 5,7; N 0/0, 32,2.

Nous avons, en outre, vérifié qu'en soumettant ce diamide à l'action prolongée de HCl étendu bouillant on revient à l'acide hydantoïne-3-acétique ainsi que Grãnacher et Landolt l'avaient fait à partir de leur diamide fondant à 225-228°.

On verra ci-dessous comment peut s'expliquer l'écart constaté dans les points de fusion du diamide en question;

3° *Action de l'ammoniaque sur l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle.* — Quand on agite à la température ordinaire de l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle avec de l'ammoniaque en solution aqueuse très concentrée (solution saturée de gaz NH^3 à la température de 0°) il y a bientôt précipitation d'un produit solide blanc.

Si l'on se contente alors de verser le tout dans un cristallisoir et de laisser le liquide s'évaporer librement on obtient un dépôt solide qui, projeté sur le bain de mercure, fond sans netteté aux environs de 225-230° ainsi que Grãnacher et Landolt l'avaient constaté.

Mais ce produit est manifestement impur et non homogène. Aussi avons-nous répété l'essai de la manière suivante :

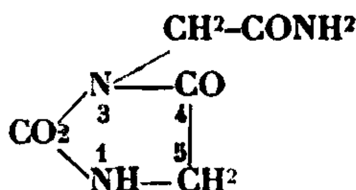
Après avoir fait agir l'ammoniaque comme il vient d'être dit nous avons filtré le précipité formé puis évaporé d'autre part, à sec dans le vide, le liquide ammoniacal dans lequel ce précipité avait pris naissance. Ensuite nous avons soumis séparément, à une cristallisation fractionnée dans l'eau, le précipité et le résidu de l'évaporation. Ce traitement nous a permis, en fin de compte,

d'isoler deux dépôts distincts : le premier est constitué par de belles *paillettes* brillantes qui commencent à se décomposer vers 240° et qui fondent instantanément vers 260° en charbonnant. Elles sont absolument identiques par toutes leurs propriétés à celles obtenues à partir du carbamido-diacétate. Le mélange des deux corps ne modifie d'ailleurs aucunement la température de fusion. Elles sont donc constituées par du carbamido-diacétamide ce que confirme l'analyse ci-dessous :

Trouvé : C 0/0, 34,79; H 0/0, 5,60; N 0/0, 3i,97. — Calculé pour $C^5H^{10}O^3N^4$: C 0/0, 34,5; H 0/0, 5,7; N 0/0, 32,2.

Quant au second dépôt, il se présente sous l'aspect de *fines aiguilles* qui fondent nettement à 225-226° *sans charbonner* et qui sont plus solubles dans l'eau que les paillettes dont il vient d'être question.

Leur analyse (Trouvé : C 0/0, 37,97; H 0/0, 4,57; N 0/0, 26,78) correspond à un *monoamide* en $C^5H^7O^3N^3$ dont la composition théorique serait : C 0/0, 38,2; H 0/0, 4,5; N 0/0, 26,7. Ce monoamide ne peut être que l'*hydantoïne-3-acétamide* car, par ébullition



prolongée avec HCl étendu, il régénère l'acide hydantoïne-3-acétique. Il ne se forme qu'en très petite quantité par rapport au diamide et en proportions variables suivant la façon dont on opère. Il n'a pas encore été décrit et sa présence a complètement échappé à Grânacher et Landolt. Nous exposerons dans un mémoire ultérieur comment nous avons pu le reproduire abondamment et d'une façon certaine.

Nous avons, de plus, remarqué qu'il suffit d'additionner le carbamido-diacétamide (décomposable vers 260°) d'*une trace* d'hydantoïne-3-acétamide fondant à 225-226° pour abaisser la température de fusion du mélange au voisinage de cette dernière température. En outre quand on maintient pendant quelques minutes, dans un tube de verre, le carbamido-diacétamide pur (décomposable vers 260°) aux environs de 200-210° il se dégage des vapeurs ammoniacales nettement perceptibles à l'odorat et si l'on fait recristalliser le produit ainsi chauffé et qui a légèrement jauni on s'aperçoit qu'il a changé de nature et qu'il commence à fondre déjà 200-210°. Enfin, une trace de ce nouveau produit suffit également à abaisser le point de fusion du diamide aux environs de 225-230°.

On s'explique, dès lors, que Grânacher et Laudolt aient attribué au carbamido-diacétamide le point de fusion de 226-228° qui, en réalité, se rapporterait plutôt à l'hydantoïne-3-acétamide.

Que ces auteurs aient eu en mains du diamide contenant une très faible proportion de monoamide non décelable par l'analyse ou bien que, par suite d'une détermination trop lente du point de

fusion, ils aient provoqué une décomposition partielle du diamide lui-même, il était inévitable qu'ils observassent une température de fusion plus basse que celle qui doit être attribuée au diamide pur. Quoi qu'il en soit, abstraction faite des questions accessoires relatives à la formation du monoamide et à la valeur réelle du point de fusion du diamide, nous sommes d'accord avec Gränacher et Landolt sur ce fait essentiel et normal à savoir que *l'ammoniaque ouvre le cycle de l'acide hydantoïne-3-acétique entre les positions 3 et 4 pour conduire à un dérivé de l'acide carbamido-diacétique* (en l'espèce le diamide correspondant).

Envisageons maintenant ce qui se passe quand on remplace l'ammoniaque par la soude qui, selon Gränacher et Landolt, ouvrirait le cycle non pas entre les positions 3 et 4 mais entre les positions 2 et 3 pour fournir *un isomère* de l'acide carbamido-diacétique à savoir le composé $CO<\begin{matrix}NH-CH^2-COOH\\CH^2-NH-COOH\end{matrix}$ fondant vers 208° appelé « acide glycylglycinecarbonique » par E. Fischer;

3° *Action de la soude aqueuse sur l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle.* — Lorsqu'on saponifie l'éther hydantoïne-3-acétique (2gr,5) en le chauffant pendant 2 heures au B.-M. avec une solution aqueuse (38 cc.) de soude à 40 gr. par litre et qu'on neutralise ensuite exactement avec de l'acide sulfurique dilué titré, on obtient avec un rendement net de 66 0/0 de la théorie un « acide d'ouverture » qui, après cristallisation dans un peu d'eau, fond instantanément au-dessus de 230° en se décomposant mais qui, chauffé lentement sur le bain de mercure, commence à se ramollir vers 200-210° en donnant lieu à un abondant dégagement gazeux. L'ensemble des propriétés de cet acide d'ouverture concorde effectivement avec la description que E. Fischer a donné de son soi-disant acide glycylglycinecarbonique et c'est sur cette description que Gränacher et Landolt se sont appuyés pour en conclure qu'ils avaient reproduit ce dernier corps.

Or, si nous n'avions pas à notre disposition l'acide d'E. Fischer, par contre nous avions en mains de l'acide carbamido-diacétique de diverses provenances et notre attention fut attirée par la ressemblance frappante qui existait entre ce dernier acide et notre « acide d'ouverture ». Le mélange des deux composés en question n'entraînant aucune modification dans leur point de fusion nous avons immédiatement pensé qu'ils ne faisaient qu'un seul et même corps.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons — en prenant les mêmes précautions que pour éthérifier l'acide carbamido-diacétique — transformé notre acide d'ouverture en éther éthylique.

Si nous avions eu affaire au soi-disant acide glycylglycinecarbonique cette opération devait nous fournir le diéther correspondant fondant à 87° décrit par E. Fischer. Or, nous avons obtenu uniquement des petites aiguilles fondant à 147-148° absolument identiques par tous leurs caractères au carbamido-diacétate d'éthyle avec lequel nous pouvions les comparer. En particulier elles ne modifient pas le point de fusion de ce dernier par mélange et quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dilué ($d = 1,015$ env.)

elles donnent intégralement de l'acide hydantoïne-3-acétique comme le fait le carbamido-diacétate.

On a donc ainsi une preuve certaine que l'acide qui prend naissance par ouverture du cycle dans l'action de la soude sur l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle n'est antre chose que l'acide carbamido-diacétique.

Bien qu'aucun doute ne subsistât à ce point de vue nous avons tenu à nous rendre compte de l'influence que pouvait avoir, sur l'ouverture de la chaîne, le remplacement de la soude par une autre base fixe et c'est pourquoi nous avons encore effectué l'essai suivant;

4° *Action de l'eau de baryte sur l'acide hydantoïne-3-acétique.* — Ayant dissous 7 gr. $\left(\frac{6}{100} M\right)$ d'acide hydantoïne-3-acétique pur dans 230 gr. d'eau de baryte à 3 0/0 (soit environ 2 fois la quantité théoriquement nécessaire), nous avons fait bouillir cette solution sous un réfrigérant à reflux. Bientôt la liqueur se troubla et brusquement se produisit un abondant précipité dont la quantité ne s'accrût plus même après une ébullition prolongée.

Nous avons alors filtré à chaud et constaté qu'en épuisant le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante il finit par se dissoudre entièrement ce qui indique qu'il ne renfermait pas de carbonate de baryum.

La solution claire ainsi obtenue fut réunie au premier filtrat et le tout neutralisé par de l'acide sulfurique à 10 0/0 en ayant soin d'éviter tout excès, même léger, de réactif qui aurait inévitablement donné lieu à des charbonnements ultérieurs.

Après avoir filtré le sulfate de baryum et nous être assurés que le filtrat ne donnait plus de précipité ni avec le chlorure de baryum ni avec l'acide sulfurique dilué, nous l'avons évaporé au B.-M. jusqu'à ce que, par refroidissement, se produisit la cristallisation de l'acide organique mis en liberté.

Ce dernier s'est manifesté comme étant absolument identique à l'acide que nous avions obtenu dans la saponification de l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle par la soude et comme lui il donne par éthérification le carbamido-diacétate d'éthyle fondant à 147-148°.

En résumé, des diverses expériences ci-dessus décrites découle la conclusion suivante : *La nature de l'alcali employé n'a aucune influence sur l'emplacement de la rupture du cycle de l'acide hydantoïne-3-acétique. Qu'on emploie de l'ammoniaque ou un alcali fixe, le résultat est toujours le même et se traduit par une coupure entre les positions 3 et 4 du cycle avec formation de composés du type carbamido-diacétique.*

On verra dans le mémoire suivant que si Gränacher et Landolt ont cru avoir, par action de la soude sur l'acide hydantoïne-3-acétiqae, provoqué une rupture entre les positions 2 et 3 avec formation du soi-disant acide glycylglycinecarbonique cela tient, en somme, à ce que le composé décrit sous ce dernier nom par E. Fischer ne possède pas la composition que ce savant paraissait autorisé à lui attribuer.

Nos recherches étaient complètement terminées et même poussées

bien au delà de ce qui fait l'objet du présent mémoire lorsque, ainsi que nous l'avons déjà signalé (10), nous avons eu connaissance d'une publication dans laquelle, après des considérations théoriques comparables à celles que nous avons développées au début de cet article, MM. Wessely et Komm (11) relataient qu'après avoir répété l'opération de Grănacher et Landolt concernant l'action de la soude sur l'acide hydantoïne-3-acétique et avoir éthérifié l'acide d'ouverture résultant de ce traitement ils avaient constaté que le diéther ainsi obtenu était identique au carbamido-diacétate d'éthyle provenant de l'action du phosgène sur le glycocollate d'éthyle.

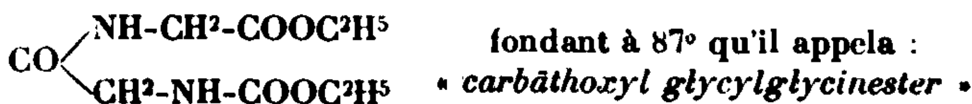
En un mot, Wessely et Komm avaient, à notre insu et peu de temps avant nous, reconnu que ledit acide d'ouverture n'était pas autre chose que l'acide carbamido-diacétique.

Si du point de vue purement chronologique notre travail pourrait apparaître comme une sorte de répétition de celui de MM. Wessely et Komm, en fait il n'a aucunement été influencé par le leur et ces auteurs verront certainement, dans la concordance des résultats ainsi acquis indépendamment les uns des autres, un argument de plus en faveur de la conclusion qu'ils ont formulée avant nous.

N° 30. — Sur l'identité du soi-disant acide « glycylglycinecarbonique », de E. Fischer et de l'acide carbamidodiacétique; par MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.

(27.12.1930.)

Au cours de ses travaux sur les acides aminés, Emile Fischer, en collaboration avec E. Fourneau (1), fit agir le chlorocarbonate d'éthyle sur le composé NH^2-CH^2-CO-NH-CH^2-$COOC^2H^5$ ou éther de la glycylglycine (2) et obtint ainsi le diéther :



Plus tard, en faisant bouillir pendant 5 heures à reflux ce diéther avec de la soude aqueuse à 40 gr. par litre, E. Fischer (3) obtint un diacide se présentant sous la forme d'aiguilles solubles dans l'eau chaude, difficilement solubles dans l'alcool, insolubles dans

(10) R. Locquin et V. Cerchez, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 201 (Procès-verbal de la séance du 18 janvier 1929).

(11) Wessely et Komm, *Zeit. physiol. Ch.*, 1928, t. 174, p. 306 (Paru dans le fascicule du 13 mars 1928). Extrait dans *Central Blatt* du 23 mai 1928 p. 2506.

(1) E. Fischer et E. Fourneau, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2868.

(2) Ce « glycylglycinester » provenait lui-même de l'ouverture de la diacipipérazine du glycocolle sous l'action de l'alcool saturé de gaz HCl; voir la *note 6* du mémoire précédent.

(3) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1095 puis *id.* 1903, t. 36, p. 2094.

l'oxyde d'éthyle, fondant *vers* **208°** avec abondant dégagement gazeux et qu'E. Fischer considéra comme constituant l'*acide « glycylglycine carbonique »* : $CO<^{NH-CH^2-COOH}_{CH^2-NH-COOH}$ qui correspondrait logiquement au diéther ci-dessus.

Or, ayant reéthérifié ce diacide en le faisant bouillir, *pendant quelques minutes seulement*, avec une solution alcoolique de gaz chlorhydrique, E. Fischer remarqua, non sans surprise, que le diéther obtenu de cette manière n'était pas le carbäthoxylglycylglicinester initial fondant à 87° mais un diéther isomère fondant à **146-146°**.

L'auteur pensa qu'il se trouvait en présence d'un cas spécial d'isomérie dont il ne réussit pas à élucider la nature et pour ne rien préjuger de cette dernière, il se contenta de désigner sous le nom d'*α-carbäthoxylglycylglycinester* le corps initial fondant à 87° et sous le nom de *β-carbäthoxylglycylglycinester* le diéther isomère fondant à **146-148°**.

Il observa en outre que, bien que fournissant l'un et l'autre par saponification le même diacide fondant vers 208° auquel il a été fait allusion ci-dessus, ces deux diéthers isomères n'en possèdent pas moins des propriétés physiques et chimiques nettement distinctes.

En particulier, alors que l'ammoniac anhydre liquide transforme le diéther α (fondant à 87°) en un *monoamide* en $C^7H^{13}O^4N^3$ fondant à 183° avec décomposition elle transforme l'isomère β (fondant à 146-148°) en un *diamide* en $C^5H^{10}O^4N^3$ qui ne présente pas de point de fusion net; chauffé rapidement en tube capillaire ce diamide brunit vers 230° et ne fond que vers 240° avec décomposition.

Par voie de comparaison, E. Fischer attribua au monoamide ci-dessus mentionné fondant à 183° la composition $CO<^{NH-CH^2-CONH^2}_{CH^2-NH-COOC^2H^5}$ car, ayant d'autre part, préparé (4) le monoamide isomère : $CO<^{NH-CH^2-COOC^2H^5}_{CH^2-NH-CONH^2}$, il constata que celui-ci fondait à 163° seulement. Enfin, il démontra que sous l'action de l'ammoniac liquide anhydre ce dernier monoacide fondant à 163° se transformait en un diamide : $CO<^{NH-CH^2-COONH^2}_{CH^2NH-CONH^2}$ ou α-carbâmidoglycylglycinamide lequel fond à 206° avec décomposition et qui ne saurait par conséquent être confondu avec le diamide isomère fondant vers 240° formé directement à partir du β-carbäthoxylglycylglycinester.

Ultérieurement, Siegfried (5) puis Leuchs (6), aidé de Manasse, cherchèrent, mais vainement, à expliquer l'étrange cas d'isoméri-

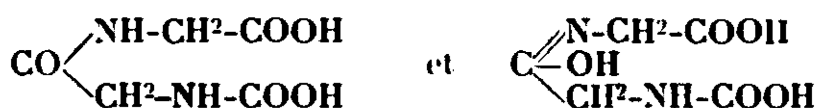
(4) Ce monoacide avait été obtenu dans l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de la glycinglycine : $NH^2-CH^2-CO-NH-CH^2-COOC^2H^5$.

(5) SIEGFRIED, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 397.

(6) LEUCHS, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 861 puis LEUCHS et MANASSE, *id.* 1907, t. 40, p. 3235.

aation signalé par E. Fischer en ce qui concerne le carbâthoxylglycylglycinester.

Pour Leuchs cette isomérie existerait non seulement avec les éthers envisagés mais anssi avec les acides qni leur correspondent et comme la grande stabilité de l'acide résultant de la saponification du diéther α est en contradiction avec les propriétés des autres acides N-carboniques, il en conclut, en collaboration avec Manasse, que l'acide en question ne devait pas être le véritable acide glycylglycinecarbonique et qu'il s'agissait vraisemblablement d'une *tautomérie* du genre :



comparable à celle par laquelle E. Fischer (7), puis Harriès (8), expliquèrent l'isomérie des acides méthyl-3-uriques et des méthylhydantoïnes.

Pour étayer cette conception par des analogies, Leuchs et Manasse entreprirent d'étudier divers éthers carbâthoxylglycylglycinecarboniques substitués sur l'atome d'azote voisin du groupement -CO mais ils n'obtinrent pas des résultats convaincants.

La question de l'isomérisation du carbâthoxylglycylglycinester de Fischer était donc assez confuse, lorsque en lisant les publications de ce Savant (9), publications auxquelles nous nous reportions à chaque instant au cours des recherches que nous effectuions alors, nous avons été frappés de la triple coïncidence que voici :

1° Le soi-disant acide glycylglycinecarbonique décrit par E. Fischer comme fondant *vers* **208°** avec dégagement gazeux posssède des propriétés tout à fait comparables à celles de l'acide carbamidodiacétique $CO<\begin{matrix}NH-CH^2-COOH\\NH-CH^2-COOH\end{matrix}$ dont il est isomère et que nous avions alors entre les mains. Entre autres — ainsi que nous l'avons rappelé dans un mémoire antérieur, — ce dernier lui aussi commence à se ramollir vers 205-210 en donnant lieu à un abondant dégagement gazeux ;

2° Les caractères physiques — et en particulier le point de fusion de **146-148°** — du β-carbâthoxylglycylglycinester de Fischer sont exactement ceux du carbamidodiacétate d'éthyle que nous avions préparé par les moyens dont il a été question précédemment ;

3° E. Fischer décrit le diamide qu'il a obtenu dans l'action de l'ammoniac liquide sur le β-carbâthoxylglycylglycinester comme

(7) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 435.
(8) Harriès, *Lieb. Ann.*, 1903, t. **327**, p. 355.
(9) Cette lecture et les comparaisons qu'elle suscitait nous ont été grandement facilitées par l'ouvrage dans lequel E. Fischer a rassemblé l'exposé de ses recherches sur les amino acides, les polypeptides et les protéines.

brunissant vers 230° et fondant *vers* **240°** en se décomposant quand on le chauffe rapidement dans un tube capillaire.

Or, nous avons vu dans le mémoire qui précède que le carbamidodiacétamide que nous avons obtenu par action de l'ammoniaque en solution aqueuse sursaturée sur le carbamidodiacétate d'éthyle fond, non pas à 226-228° ainsi que l'avaient annoncé Grânacber et Landolt, mais notablement au-dessus de cette température. Quand on le projette sur le bain de mercure il ne commence, en effet, à se décomposer qu'aux environs de 240° et ne fond réellement que vers 260° en charbonnant. Etant donné qu'il s'agit là de températures de décomposition plutôt que de points de fusion proprement dite on pouvait considérer comme négligeable la faible différence existant entre les données d'E. Fischer et les nôtres.

Ces divers rapprochements nous ont amenés à penser qu'il y avait probablement identité d'une part entre l'acide carbamidodiacétique et le soi-disant acide glycylglycinecarboniqne et d'autre part entre le carbamidodiacétate d'éthyle et le β-carbâthoxylglycylglycinester de Fischer.

Pour vérifier cette hypothèse nous employâmes le seul moyen qui s'offrait à nous et qui était de reprendre pas à pas *toutes* les expériences d'E. Fischer et de comparer les corps ainsi obtenus avec ceux que nous avions déjà en notre possession.

Ce travail nous apporta la certitude que notre manière de voir était exacte et ce fut précisément au moment où nous nous proposions de faire connaître les résultats de nos recherches sur cette question que nous avons eu connaissance — ainsi que nous l'avons déjà dit dans le mémoire précédent — d'une publication nous apprenant que Wessely et Komm (10) avaient eu la même idée que nous et qu'eux aussi avaient répété les expériences d'E. Fischer dans le but de contrôler le bien-fondé de leur supposition.

Tout en formulant quelques réserves au sujet de l'identité du soi-disant acide glycylglycine-carbonique et de l'acide carbamidodiacétique, ces auteurs étaient, peu de temps avant nous, arrivés à cette conclusion que le β-carbâthoxylglycylglycinester de Fischer n'est pas autre chose que le carbamidodiacétate d'éthyle et qu'il y a également identité entre les diamides que fournissent ces deux éthers.

Toutefois, Wessely et Komm signalent que le carbamidodiacétate d'éthyle qu'ils avaient préparé par action du phosgène sur le glycocollate d'éthyle présente un point de fusion variant irrégulièrement et s'abaissant jusqu'à 136° quand on fait cristalliser le corps dans divers solvants alors que cela ne se produit pas avec le β-carbâthoxylglycylglycinester de Fischer. Ils mentionnent, en outre, qu'il suffit de soumettre pendant quelques instants à l'action d'HCl le carbamidodiacétate d'éthyle dont le point de fusion varie pour que ces variations cessent.

Etant donné ces considérations, l'exposé détaillé de nos recherches

(10) Wessely et Komm, Extrait dans *Central. Blatt.* du 23 mai 1928 p. 2586.

— exposé qui se justifiait encore dans la thèse (11) soutenue par l'un de nous il y a deux ans — n'aurait plus grande signification dans le présent *Bulletin*.

Aussi nous bornerons-nous à dire que nos observations confirment celles d'E. Fischer ainsi que celles de Wessely et Komm avec cette différence qu'il ne nous a pas été donné de remarquer le phénomène signalé par ces derniers auteurs en ce qui concerne les variations du point de fusion du carbamidodiacétate d'éthyle préparé par action du phosgène sur l'aminoacétate d'éthyle mais cela ne veut pas dire que ce phénomène ne puisse pas se produire. D'autre part, Wessely et Komm, de même que Grânacher et Landolt — et probablement pour les mêmes raisons — attribuent au diamide-carbamidodiacétique le point de fusion de 225-226° alors que son point de fusion est notablement plus élevé ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer.

Ces réserves faites voici quelques résultats inédits qai apportent une contribution supplémentaire à la connaissance des corps dont il s'agit.

a) Après avoir vérifié que le carbamidodiacétate d'éthyle de différentes provenances présentait absolument le même point de fusion que le β-carbàthoxylglycylglycinester de Fischer, même quand les deux corps sont mélangés, nous avons tenu à apporter une preuve de plus de l'idendité de ces deux éthers en les faisant bouillir séparément avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 ($d=$ 1.015 env.), ce qui nous a conduit intégralement, dans l'un et l'autre cas, à l'acide hydantoïne-3-acétique fondant à 196°.

b) Nous avons, d'autre part, observé que lorsqu'on réalise une éthérification énergique (par ébullition prolongée avec de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique) du résidu salin provenant de la saponification par la soude de l'α-carbäthoxylglycylglycinester fondant à 87° d'E. Fischer et Fourneau, on obtient directement l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle fondant à 119-120°, résultat pleinement d'accord avec le fait que nous avons relaté dens le mémoire précédent à savoir que, dans les mêmes conditions, le carbamidodiacétate d'éthyle se transforme en hydantoïne-3-acétate d'éthyle.

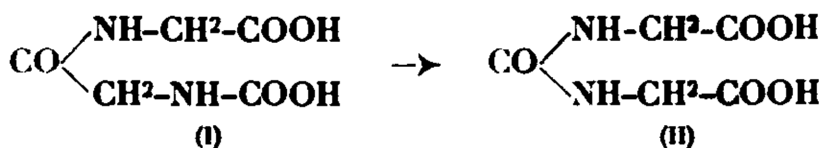
c) Nous avons, par contre, constaté que lorsqu'on fait bouillir pendant 3 heures l'α-carbäthoxylglycylglycinester fondant à 87° de Fischer et Fourneau, avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique en solution aqueuse à 10 0/0 ($d=1.015$ env.) et qu'on évapore à sec, on recueille uu résidu constitué par divers chlorhydrates de glycocolle car on sait qu'il en existe plusieurs (12). Si l'on répète la même opération en remplaçant l'acide chlorhydrique aqueux par de l'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique, le résidu de l'évaporation est constitué par du chlorhydrate de glycocollate d'éthyle fondant à 144°.

(11) V. Cerchez « *Recherches sur l'éther aminomalonique et quelques-uns de ses dérivés* ». Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Lyon, le 4 juillet 1929, en vue du grade de Docteur ès sciences physiques.

(12) Voir un de nos mémoires antérieurs, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 1387.

En un mot, l'acide chlorhydrique, aqueux ou alcoolique, n'isomérise pas l'α-carbäthoxylglycylglycinester; il exerce sur lui une action destructrice et le disloque en glycocolle, éthérifié ou non, alors que dans les mêmes conditions il transforme intégralement le carbamidodiacétate d'éthyle en acide (ou en éther) hydantoïne-3-acétique qui, lui, est très stable vis-à-vis des acides minéraux.

Ces constatations justifient immédiatement la déduction suivante : pour que, par éthérification subséquente au moyen d'HCl alcoolique, le diacide résultant de la saponification alcaline de l'α-carbäthoxylglycylglycinester conduise non pas à des produits de rupture de la molécule mais bien au carbamidodiacétate d'éthyle, il faut nécessairement que l'édifice moléculaire du type glycylglycinecarbonique ait déjà fait place à l'édifice moléculaire du type carbamidodiacétique. Autrement dit : *C'est au moment même de la saponification alcaline de l'α-carbäthoxylglycylglycinester et non plus tard que se produit l'isomérisation* représentable par le schéma :



Il convient d'ailleurs d'ajouter, ainsi que l'avait déjà signalé E. Fischer, que dans l'α-carbäthoxylglycylglycinester fondant à 87° les deux groupements $-COOC^2H^5$ terminaux ne sont pas équivalents. Celui qui est fixé à l'atome de carbone est saponifié le premier conduisant ainsi au monoéther : $CO<^{NH-CH^2-COOH}_{CH^2-NH-COOC^2H^5}$ fondant à 140° et qui appartient encore à la série du type (I). Ce n'est que lors de la saponification du groupement $-COOC^2H^5$ relié à l'atome d'azote que se produit l'isomérisation conduisant au type (II).

Il se peut qu'une tautomérisation préalable, dans le genre de celle qu'ont envisagée Leuchs et Manasse :



favorise la transformation constatée mais la tautomérisation en elle-même ne représente pas le résultat final. Celui-ci implique une modification beaucoup plus profonde de la molécule et se rattache probablement au phénomène général bien connu à savoir que les molécules organiques, surtout celles qui relèvent de la chimie biologique, ont toujours une tendance à prendre la forme la plus symétrique possible.

En résumé, des recherches effectuées tant par nos devanciers que par nous, il résulte non seulement qu'il y a identité absolue entre le carbamidodiacétate d'éthyle et le β-carbäthoxylglycylglycinester de Fischer ainsi que l'ont déjà reconnu Wessely et Komm mais encore que l'acide carbamidodiacétique et le soi-disant acide glycylglycinecarbonique de Fischer ne font qu'un seul et même corps.

Quant à l'acide répondant à la constitution : $CO<\begin{matrix}NH\text{-}CH^2\text{-}COOH\\CH^2\text{-}NH\text{-}COOH\end{matrix}$ qui serait bien celle du véritable acide glycylglycinecarbonique, il n'a pas encore été isolé et toutes les fois que des chimistes, Grânacher et Landolt entre autres, ont cru l'avoir entre les mains, c'était en réalité à de l'acide carbamidodiacétique qu'ils avaient affaire.

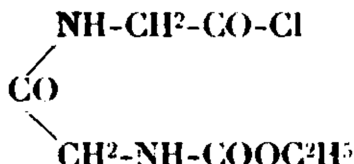
Faculté des Sciences de Lyon
(Chimie Générale.)

N° 31. — Sur l'isomérisation du « carbäthoxyl-di-glycyl-glycinester » de E. Fischer ; par M. V. CERCHEZ.

(27.12.1930.)

Dans le mémoire précédent M. Locquin et moi avons exposé ce qui a trait à l'isomérisation du carbäthoxyl-mono-glycylglycinester. Ce travail nous a amenés à envisager une autre question qui a priori paraissait analogue, à savoir l'isomérisation du « carbäthoxyl-diglycylglycinester » de E. Fischer.

Toujours au cours de ses recherches sur les acides aminés, ce dernier savant (1) fit agir, en milieu chloroformique, soit le chlorure de la carbäthoxylglycylglycine.



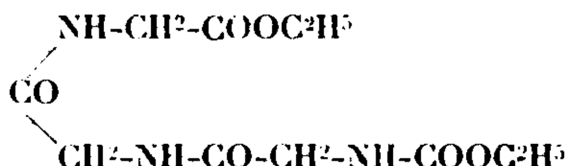
sur l'aminoacétate d'éthyle, soit le chlorure de la carbäthoxylglycine :



sur l'éther de la glycylglycine :

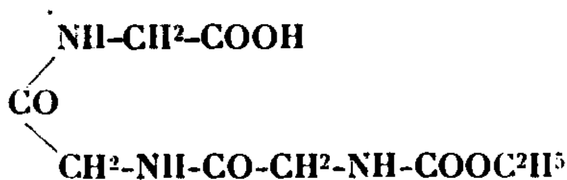


et prépara de la sorte le *carbäthoxy-di-glycyl-glycinester* :

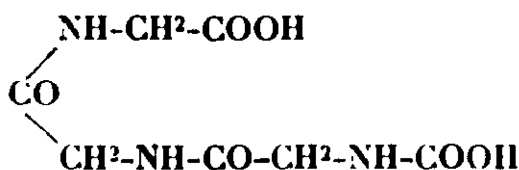


(1) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2094, puis E. Fischer et E. Otto *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2106.

qui se présente sons l'aspect d'aiguilles microscopiques fondant à **160-161°** après cristallisation dans l'alcool et qui par saponification alcaline fournit, d'abord, un éther-acide :



fondant vers 208-210° en brunissant, puis le diacide correspondant ou acide diglycylglycine-carbonique.

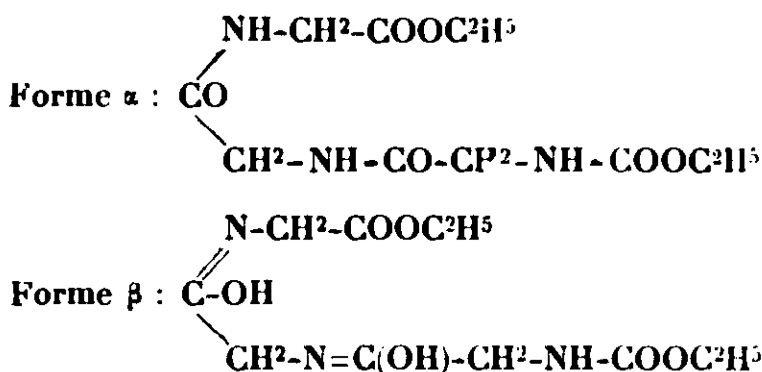


lequel fond en se décomposant vers 206°.

E. Fischer constata en outre que lorsqu'on éthérifie ce diacide on aboutit à un diéther ayant la même composition que l'éther initial mais fondant à **146-148°** seulement alors que ce dernier fondait à une douzaine de degrés plus haut.

Pensant avoir affaire à une isomérisation du même genre que celle qu'il avait constatée à propos du carbäthoxyl-mono-glycylglycinester, E. Fischer se contenta, comme il l'avait fait dans le cas précédent, de désigner le diéther initial fondant à 160-161° sous le nom d'*α-carbäthoxyldiglycylglycinester* et le diéther provenant de la rééthérification du diacide sous le nom de *β-carbäthoxyldiglycylglycinester*.

Dans les travaux qu'il entreprit par la suite il ne revint plus sur cette question mais Leuchs, qui, nous l'avons vu, s'était déjà occupé de l'isomérisation du carbäthoxylmonoglycylglycinester, la reprit, en collaboration avec La Forge (2) et finalement émit l'opinion que l'isomérie du carbäthoxyldiglycylglycinester était, comme celle du carbäthoxylmonoglycylglycinester, attribuable à l'existence de deux formes tautomères du genre :



(2) Leuchs et La Forge, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2586.

Or nous avons dit dans le mémoire qui précède que nous avions été frappés de ce que l'acide carbamidodiacétique et le soi-disant acide monoglycylglycinecarbonique de E. Fischer fondaient l'un et l'autre vers 208° avec décomposition et que d'autre part le carbamidodiacétate d'éthyle et le soi-disant β-carbäthoxylmonoglycylglycinester fondaient tous les deux à 147-148°. Nous savons maintenant que la similitude des points de fusion envisagés est due à ce que les corps auxquels ils se rapportent sont respectivement identiques entre eux.

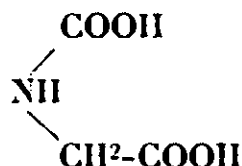
Notre attention devait fatalement être attirée par ce fait que l'acide diglycylglycylcarbonique fond aussi vers 206° en se décomposant et que le β-carbäthoxyldiglycylglycinester fond également à 146-148°.

On pouvait dès lors se demander si ce dernier acide et ce dernier éther n'étaient pas à leur tour respectivement identiques aux précédents.

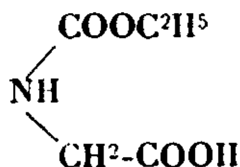
Evidemment une pareille supposition ne pouvait être formulée qu'avec circonspection car E. Fischer a donné de son β-carbäthoxyldiglycylglycinester l'analyse suivante : Trouvé : C 0/0, 45,73 ; H 0/0, 6,71 ; N 0/0, 15,01, chiffres qui correspondent précisément à la formule brute $C^{11}H^{19}O^6N^3$ attribuable à ce diéther. (Calculé pour $C^{11}H^{19}O^6N^3$: C 0/0, 45,64 ; H 0/0, 6,64 ; N 0/0, 14,52) alors que la composition du carbäthoxylmonoglycylglycinester, ou ce qui revient au même, du carbamidodiacétate d'éthyle $C^9H^{16}O^5N^2$ est : C 0/0, 46,55 ; H 0/0, 6,90 ; N 0/0, 12,07.

Bien que la différence sur la composition centésimale des corps envisagés (1 0/0 en moins sur le carbone et 2,5 0/0 en plus pour l'azote) ne soit pas très grande, elle ne pouvait être négligée et les chiffres analytiques publiés sous la signature de E. Fischer ne pouvaient être incriminés.

En se plaçant à un autre point de vue, si l'acide diglycylglycinecarbonique existait réellement, il apparaissait en somme comme le premier terme *connu* de cette série de corps. En effet, ainsi que l'ont signalé E. Fischer et Otto (*loc. cit.*), l'acide :



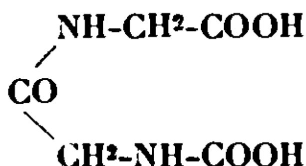
qui serait le premier terme possible de ce genre n'existe pas ; lorsqu'on veut l'obtenir par saponification de la carbäthoxylglycine :



il se décompose avec dégagement de gaz carbonique.

D'autre part nous avons vu dans le mémoire précédent que son

homologue supérieur qui serait le véritable acide glycylglycinecarbonique :



n'a pas encore été isolé.

En tenant compte de ces diverses considérations on voit que le problème prêtait à réflexion et qu'on ne pouvait le résoudre qu'en se plaçant dans les conditions voulues pour effectuer toutes les comparaisons nécessaires.

Là, comme dans la question précédemment traitée, nous ne disposions que d'un seul moyen de vérification : c'était de répéter toutes les expériences de E. Fischer en suivant littéralement les prescriptions de ce savant.

Ce gros labeur nous l'avons entrepris et après beaucoup de travail, car les rendements sont faibles, nous avons eu en mains une certaine quantité d'α-carbäthoxyldiglycylglycinester fondant à 160-161° dont une partie fut saponifiée par la soude conformément aux indications de E. Fischer. Ce traitement nous a fourni un acide qui, après cristallisation dans l'eau, se dépose sous forme d'une poudre sablonneuse fondant effectivement vers 206° avec décomposition.

Mais cet acide ne ressemble en rien à l'acide carbamidodiacétique et quand on le mélange à ce dernier il en abaisse le point de fusion.

D'autre part, ainsi qu'en témoigne l'analyse centésimale ci-dessous et le dosage acidimétrique que nous avons effectué, c'est bien à un diacide en $C^7H^{11}O^6N^3$ que nous avons affaire et non pas à l'acide carbamidodiacétique.

Microanalyse (3). — Trouvé : C 0/0, 36,47 ; H 0/0, 5,13. — Calculé pour $C^7H^{11}O^6N^3$: C 0/0, 36,1 ; H 0/0, 4,7 et pour $C^5H^8O^5N^2$, C 0/0, 34,1 ; H 0/0, 4,5.

Acidimétrie. — 0gr,1192 de l'acide en question ont été neutralisés par 9cc,8 d'une solution de soude contenant 0gr,0042 de NaOH par cc. alors qu'il en faudrait théoriquement 9cc,6 pour une molécule en $C^7H^{11}O^6N^3$ et 12cc,8 pour une molécule en $C^5H^8O^5N^2$.

L'existence de l'acide diglycylglycinecarbonique apparaissant ainsi comme vraisemblable (4), nous avons, toujours en suivant scrupuleusement le mode opératoire prescrit par E. Fischer, préparé l'éther éthylique de l'analyse analysé ci-dessus et nous avons recueilli un diéther se présentant sous l'aspect d'une poudre micro-

(3) Nous sommes heureux de remercier ici M. Fosse, professeur au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, ainsi que son élève M. Brunel, à l'obligeance desquels nous devons la microanalyse ci-dessus dont les chiffres concordent avec ceux trouvés par E. Fischer pour le diéther correspondant.

(4) V. Cerchez, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 387.

cristalline fondant effectivement vers 149-150°, c'est-à-dire de dix à douze degrés plus bas que le diéther primitif dont elle possède cependant la composition centésimale, mais ce diéther n'a rien de commun avec le carbamidodiacétate d'éthyle dont le point de fusion est presque le même.

La petite quantité de matière dont nous disposions ne nous a pas permis de poursuivre nos recherches dans le but de déterminer quelle était la cause de l'abaissement du point de fusion entre le diéther primitif et celui qu'on régénère à partir de l'acide résultant de la saponification de ce dernier. Est-ce parce qu'on ne peut arriver à obtenir le corps dans un état de pureté suffisante pour atteindre le point de fusion de 160° ou bien y aurait-il dans la molécule, ainsi que l'avaient présumé Leuchs et ses collaborateurs, une tautomérie du genre :



-CO-NH- et -C(OH)=N-

Ou bien enfin ne pourrait-on pas rapprocher ce fait de l'observation signalée par Wessely et Komm à propos de l'abaissement du point de fusion du carbamidodiacétate d'éthyle préparé par ces auteurs à partir du phosgène et du glycocollate d'éthyle? Ce sont là des points qui restent à élucider.

Quoiqu'il en soit, il résulte de nos recherches que l'acide diglycylglycinecarbonique paraît exister et si sa rééthérification fournit un éther fondant plus bas que l'éther dont on l'avait extrait, cette cause ne semble pas devoir être attribuée à une transposition du genre de celle que subit l'acide glycylglycinecarbonique.

En un mot, contrairement à ce qu'avait pensé E. Fischer, il n'existe aucune relation entre ces deux phénomènes d'apparence analogue.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon).

CONFÉRENCES
SUR LES THÉORIES DE VALENCE

SUR LA DÉFORMATION DES IONS ET DES ATOMES AU COURS DE LA COMBINAISON CHIMIQUE CONSÉQUENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 19 décembre 1929,

Par M. E. DARMOIS,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

I

Dans la première conférence de cette série, M. Croze vous a montré comment on était arrivé à l'adoption des schémas électroniques des atomes et des ions, avec quelques indications sur les conceptions actuelles de la mécanique ondulatoire. Dans la deuxième conférence, M. Allard a parlé de la théorie de Kossel-Magnus, limitée à la formation d'ions complexes; dans cette théorie, on a supposé en particulier que les ions combinés subsistent au contact tels qu'ils étaient à grande distance l'un de l'autre. Dans leurs travaux antérieurs à 1924 sur la théorie des cristaux, Born et ses collaborateurs avaient utilisé la même hypothèse; ce n'est pas qu'ils ignoraient la possibilité d'une déformation mutuelle des ions au contact, mais l'ion rigide était une première approximation, en attendant la constitution de procédés de calcul qui permettraient de traiter le cas de l'ion déformable (1). Born avait signalé que certaines propriétés des cristaux ne s'expliquent pas avec l'hypothèse de l'ion rigide, par ex. la différence des constantes d'élasticité $c_{12}-c_{44}$ dans certains cristaux cubiques, la piézoélectricité, le rapport entre la constante diélectrique et les rayons restants, etc.

De même Debye avait supposé (2) que les forces de van der Waals pour les gaz sont en grande partie attribuables à la déformation électrique réciproque des deux molécules qui s'attirent. Quoiqu'il en soit, l'étude de la déformation n'avait pas été développée mathématiquement lorsque parut le 1er mémoire de

(1) M. Born, *Phys. Zeit.*, 1918, t. **19**, p. 539.
(2) P. Debye, *Phys. Zeit.*, 1920, t. **21**, p. 178.

Fajans (3) ; « Structure des enveloppes d'électrons. Leur signification pour les phénomènes optiques et chimiques des combinaisons inorganiques ». Ce mémoire contenait les résultats généraux qui furent détaillés et généralisés dans une série de mémoires dont nous donnerons plus loin la liste. En même temps Born et ses élèves reprenaient la question par le calcul et des chercheurs indépendants apportaient au sujet diverses contributions.

II

Déformabilité. Définition et mesure. — Une molécule, un atome ou un ion seront représentés par un système de charges électriques, soit séparés comme dans les théories de Rutherford-Bohr, soit formant une distribution continue, comme on le suppose dans les théories plus modernes. Dans un champ électrique extérieur, cet ensemble de charges éprouve une polarisation qui est en somme un déplacement des charges positives dans le sens du champ, des charges négatives en sens inverse. Le déplacement d'une charge électrique e placée en un point A (*fig.* 1) amène cette charge en



Fig. 1.

A' à la distance $\overline{AA'} = a$. Si nous plaçons en A deux charges $+e$ et $-e$ en coïncidence, l'ensemble $A(+e, -e)$ et $A'(+e)$ est équivalent au système déformé ; cet ensemble peut s'écrire $A(+e)$ $[A(-e), A'(+e)]$; c'est la charge initiale à laquelle on ajoute un doublet électrique de longueur AA'. La polarisation superpose donc au système initial des doublets de ce genre. L'action de l'un de ces doublets est caractérisée par son moment électrique $\mu = ea$. Un élément de volume du milieu comprend un certain nombre de ces doublets ; on représente bien les propriétés du milieu ainsi polarisé en admettant que chaque élément de volume dv est le siège d'un moment électrique $I dv$; I est la polarisation du milieu placé dans le champ.

Si E est le champ électrique extérieur, la force F qui agit sur une charge $+1$ située dans le milieu n'est pas E ; elle est plus grande. Un calcul classique de Lorentz (Theory of Electrons) donne la relation :

$$(1) \qquad F = E + \frac{4}{3}\pi I$$

Cette formule n'est d'ailleurs pas admise sans restrictions (4) ; elle serait seulement exacte quand les actions mutuelles des molécules sont négligeables (gaz, liquides non associés et non ionisés). Sous l'influence de la force F, une molécule du milieu prend un moment électrique ; comme la molécule se présente successivement sous toutes les orientations (au moins pour un gaz et un liquide) à

(3) K. Fajans, *Naturwiss*, 1923, t. **111**, p. 165.
(4) Voir p. ex. R. de Mallemann, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 536.

la force F, ce moment est variable, mais en prenant la moyenne pour un temps assez long, on pourra définir un moment moyen m. On admet qu'on peut écrire :

(2) $$m = \alpha F$$

α est la *polarisabilité* du milieu. Si n est le nombre de molécules dans 1 cm³, la polarisation I est le moment de 1 cm³, soit :

(3) $$I = nm = n\alpha\left(E + \frac{4}{3}\pi I\right)$$

D'autre part l'induction électrostatique s'écrit $E + 4\pi I$ d'après sa définition et également εE où ε est la constante diélectrique, ce qui donne :

(4) $$(\varepsilon - 1)\,E = 4\pi I$$

En remplaçant E par sa valeur dans (3), on obtient la relation :

(5) $$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3}\pi n\alpha$$

qui, en multipliant chaque membre par le quotient du poids moléculaire par la densité devient :

(6) $$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha$$

où N est le nombre d'Avogadro ($6,06 \times 10^{23}$). Si on admet enfin que $\varepsilon = n_0^2$, où n_0 est l'indice de réfraction, on obtient :

(6)' $$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\,\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha$$

Le 1er membre de cette relation est la réfraction moléculaire de Lorentz-Lorenz, bien connue des chimistes qui en ont fait déjà un très grand usage. On sait que cette R. M. représente avec une approximation assez bonne la variation de n_0 avec la densité de la substance, *α étant supposé constant*. Bien qu'il y ait donc des doutes sur la validité en général de la formule (1), la formule (6)' est assez approchée. Born et Fajans en ont fait tous deux usage pour la mesure de α par celle de la R. M.

Déformation réciproque des ions. — Quand deux ions s'approchent pour se combiner, la structure de ces ions doit nécessairement se modifier par suite de la polarisation de chacun des ions dans le champ électrique de l'ion de signe contraire. Ex. : Na^+ et Cl^- ; les 8 électrons de l'enveloppe électronique (E. E.) extérieure de Cl^- doivent être attirés vers Na^+, le noyau de Cl^- étant repoussé ; cela revient à ajouter à l'ion Cl^- rigide de Kossel un doublet électrique ayant son extrémité — du côté Na^+. Inversement, sous l'action de Cl^-, les 8 électrons de l'E. E. de Na^+ sont repoussés et le noyau attiré, créant ainsi, en plus de l'ion Na^+ rigide, un dipôle dont l'extrémité + est tournée vers Cl^-. Comme ci-dessus, le moment des dipôles ainsi créés dépendra de la polarisabilité des deux ions et de leurs champs électriques. Les travaux effectués sur la déformation des ions admettent tous ces principes.

On peut diviser ces travaux en deux grandes classes :

1° Etudes sur les effets du premier ordre de la déformation. Ces études ont permis le calcul de α pour les différents ions, l'utilisation des valeurs de α pour la théorie des cristaux, la construction de modèles moléculaires. Parmi les effets du 1er ordre figure la réfraction moléculaire ; toutefois celle-ci ne peut être mesurée directement que pour les atomes des gaz rares.

2° Effets du 2e ordre de la déformation ; ce sont ceux qui sont la conséquence de la substitution d'un atome à un autre dans une combinaison, du passage de l'état gazeux à l'état dissous, de l'état gazeux à l'état solide, etc. Les mêmes effets ont été étudiés à l'aide de l'absorption et du pouvoir rotatoire. Enfin Fajans, qui s'est surtout occupé de ces effets du 2e ordre, a donné une théorie basée sur la déformation et qui explique dans quelles conditions un atome donné tend à former des composés ionisés ou covalents.

III

Effets du 1er ordre de la déformation. — a) Un de ces effets a été indiqué par Born et Heisenberg (5) ; on le trouve dans l'étude des spectres de Na, Mg^+, Al^{++}, Si^{+++}, etc. Ces spectres sont dus à l'émission de lumière qui accompagne le saut d'un électron d'une trajectoire à une autre ; quand cet électron a quitté pour un moment l'atome, le reste de celui-ci est Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}, etc., c-à-d. un ion dont l'E. E. est du type gaz rare. Ce reste atomique est déformable dans un champ extérieur et en particulier dans celui de l'électron lumineux. En se bornant aux trajectoires extérieures au reste atomique, on peut, par la théorie des perturbations, calculer l'énergie W du terme spectral, on trouve :

$$(7) \qquad -\frac{W}{Rh} = \frac{Z^2}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)}$$

C'est la formule de Rydberg-Ritz ; Z est la charge effective du reste atomique (1 pour Na, 2 pour Mg^+, etc.). δ_1 et δ_2 sont donnés par la théorie ; on trouve par ex. :

$$(8) \qquad \delta_1 = -\frac{3Z^2\alpha}{4k^5 a_H^3}$$

où α est la déformabilité des ions Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}, etc., k le quantum azimuthal, a_H le rayon de l'atome normal d'hydrogène. En se servant des valeurs expérimentales de δ_1 et δ_2, et posant $k = k' + \frac{1}{2}$ (suivant les idées actuelles), on calcule α. Les valeurs trouvées sont de l'ordre de 10^{-24}. Ex. :

	Li^+	Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}	Si^{++++}	K^+	Sr^{++}
$\alpha . 10^{24}$	0,075	0,21	0,12	0,065	0,043	0,87	1,42

(5) M. Born et W. Heisenberg, *Zeit. f. Phys.*, 1924, t. **23**, p. 388.

b) Un antre effet est précisément la réfraction moléculaire. Dans la formule (6)' n_0 représente l'indice de réfraction pour une longueur d'onde infinie ; théoriquement, on l'obtient en représentant l'indice de la substance par une formule du genre (9) $n_\lambda = n_0 + \frac{a}{\lambda^2}$. Born et Heisenberg ont utilisé la R. M. des gaz rares et des cristaux. Pour les gaz rares, α est calculable de suite à l'aide des indices ; on trouve :

	He	Ne	A	Kr	X
$\alpha . 10^{24}$	0,202	0,392	1,629	2,46	4,00

Pour les cristaux, c'est un peu moins simple ; dans le champ électrique de l'onde lumineuse, il y a d'abord déformation des ions du cristal, ensuite déplacement de l'ion tout entier, enfin réactions des ions les uns sur les autres. Born commence par négliger les déformations réciproques des ions c.-à-d. précisément les effets du 2e ordre que Fajans étudiera. Ensuite le déplacement de l'ion tout entier fait intervenir la fréquence propre infra-rouge du réseau cristallin (rayons restants) ; celle-ci est connue et le terme correspondant peut facilement se soustraire dans $n = f(\lambda)$. Pour avoir alors la déformation des E. E., on représente l'indice dans le visible et le proche infra-rouge par une formule du type (9) ; le terme n_0 ainsi calculé est mis dans la formule (6)' et on obtient ainsi la somme des deux déformations pour les 2 ions du cristal (7) ; $\frac{N\rho}{M}$ fait intervenir l'équidistance δ du réseau. En utilisant les mesures d'indices des halogénures alcalins, on calcule $\Sigma\alpha$ pour ces sels. La méthode précédente a donné α pour Li^+, Na^+, K^+ ; on obtient donc α pour F^-, Cl^-, Br^-, I^- ; ces valeurs montrent une variation systématique :

$\alpha . 10^{24}$	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Sel de Li.............	0,848	2,84	3,90	6,02
— Na............	0,97	3,05	4,16	6,20
— K.............	1,15	3,25	4,45	6,61

Cette variation tient précisément aux effets du 2e ordre ; Born la néglige et prend la moyenne, c'est à peu près la valeur pour le sel de Na. Les valeurs adoptées pour les halogènes permettent le calcul pour Rb^+ et Cs^+.

Finalement, pour les gaz rares et les ions déjà signalés, on arrive au tableau I.

Dans ce tableau, les atomes et ions d'une même ligne horizontale ont une constitution analogue pour l'E. E. extérieure ; mais quand on passe de He à Li^+, de Ne à Na^+ etc., la charge du noyau augmente, les forces entre noyau et électrons de l'E. E. doivent aug-

(7) Il est à remarquer que la force supplémentaire de Lorentz $\frac{4}{3}\pi I$ n'est exacte que pour les cristaux cubiques (Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig 1923).

TABLEAU I. — $\alpha.10^{24}$.

	He 0,202	Li^+ 0,075			
F^- 0,99	Ne 0,392	Na^+ 0,21	Mg^{++} 0,12	Al^{+++} 0,065	Si^{++++} 0,043
Cl^- 3,05	A 1,629	K^+ 0,87			
Br^- 4,17	Kr 2,46	Rb^+ 1,81	Sr^{++} 1,42		
I^- 6,28	X 4,00	Cs^+ 2,79			

menter ; un champ extérieur doit donc déplacer plus difficilement les électrons. C'est bien ce qui se produit ; la déformabilité diminue nettement de F^- à Si^{++++}. L'accroissement de la charge du noyau accroît donc la solidité de l'édifice électronique. On voit de plus dans le tableau que la déformabilité augmente pour les périodes de rang élevé. En généralisant une relation démontrée pour le modèle de l'atome He par Kramers (8), Born et Heisenberg adoptent pour α la formule approchée :

$$\alpha = CZ_{eff}^{-3} \tag{10}$$

où C est une constante pour une ligne du tableau ; $Z_{eff} = Z - \gamma$ (Z, charge réelle du noyau ; γ, constante d'écran ayant pour les niveaux K, L, M, N, O les valeurs respectives 0, 6, 13, 28, 46). A partir des valeurs du tableau I. on peut calculer les valeurs de C pour les différentes lignes, prendre la moyenne et utiliser la relation (10) pour calculer les α des ions non encore utilisés. On obtient ainsi le tableau II.

Les auteurs estiment leurs valeurs expérimentales de α exactes à 10 0/0 près ; les valeurs calculées sont plus exactes pour les charges Z élevées, moins exactes pour les valeurs faibles ; les valeurs réelles pour O^{--} et S^{--} par ex. seraient bien plus faibles que les valeurs calculées. De la formule (10) et de l'inégalité $\frac{Z-1}{Z} < \frac{Z}{Z+1}$, on déduit :

$$\frac{\alpha_{Ion^{--}}}{\alpha_{Ion^{-}}} > \frac{\alpha_{Ion^{-}}}{\alpha_{Gaz\ rare}} > \frac{\alpha_{Gaz\ rare}}{\alpha_{Ion^{+}}} > \dots$$

Ces inégalités ont été utilisées par Fajans.

On passe facilement de α à la R. M. en multipliant par

(8) H. A. KRAMERS, *Zeit f. Phys.*, 1923, t. 13, p. 312.

TABLEAU II.

								C moyen
			He	Li^+	Gl^{++}	B^{+++}		
Z_{eff}			2	3	4	5		1,82
$\alpha.10^{24}$ calc..			0,228	0,067	0,028	0.0145		
	O^{--}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}	Si^{++++}	
Z_{eff}	2	3	4	5	6	7	8	24,7
$\alpha.10^{24}$ calc..	(3,1)	0,91	0,386	0,197	0,114	0,072	0,048	
	S^{--}	Cl^-	A	K^+	Ca^{++}	Sc^{+++}	Ti^{++++}	
Z_{eff}	3	4	5	6	7	8	9	196
$\alpha.10^{24}$ calc..	(7,25)	3,06	1,57	0,91	0,57	0,38	0,27	
	Se^{--}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{++}	Y^{+++}	Zr^{++++}	
Z_{eff}	6	7	8	9	10	11	12	1380
$\alpha.10^{24}$ calc..	6,4	4,04	2,70	1,90	1,38	1,04	0,80	
	Te^{--}	I^-	X	Cs^+	Ba^{++}	La^{+++}	Ce^{++++}	
Z_{eff}	6	7	8	9	10	11	12	2080
$\alpha.10^{24}$ calc..	9,6	6,05	4,05	2,85	2,08	1,56	1,20	

$\frac{4}{3}\pi N = 2,54.10^{24}$. Les α de Born donnent par ex. $R(Na^+) = 0,50$; $R(I^-) = 15,35$, etc. Des tableaux I et II on peut déduire un tableau des R. M. des atomes et ions.

Un autre tableau des R. M. théoriques a été donné par Pauling (9) qui a calculé ses valeurs à l'aide de la mécanique ondulatoire ; les valeurs de ce tableau sont assez voisines de celles de Born ; le tableau renferme aussi des ions moins communs que les précédents, comme H^- et C^{----} pour lesquels on trouve des valeurs très grandes de la R. M. (respectivement 25,65 et 5100).

IV

Utilisation des valeurs de α dans la théorie des métaux. — On a expliqué un certain nombre de propriétés des réseaux cristallins en admettant que ceux-ci sont constitués par des charges ponctuelles qui s'attirent suivant la loi de Coulomb et se repoussent suivant une loi de la forme $\frac{be^2}{r^n}$. Hund (10) admet que les ions sont déformables ; ils ont une polarisabilité α, s'attirent toujours suivant la loi de Coulomb et créent un potentiel de répulsion de la forme $\frac{c}{r^m}$; l'auteur cherche l'arrangement le plus stable de ces ions. Si α est petit pour les deux ions (cas limite $\alpha = 0$), on trouve un *réseau de coordination* où les ions semblables sont également espacés ; les

(9) L. PAULING, *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A), 1927, t. **114**, p. 181.
(10) F. HUND, *Zeit. f. Phys.*, 1925, t. **34**, p. 833.

différentes valeurs de *n* caractérisent les différents types de réseaux ; par exemple, dans le système cubique, la stabilité décroit avec *n* dans l'ordre fluorine-rutile–anatase-cuprite. Si α est grand pour un seul ion, on trouve un *réseau moléculaire* avec des molécules polaires ou un *réseau à strates* du type CdI^2, où le plan des ions Cd^{++} peu déformables est compris entre deux plans d'ions I^- très déformables. Hund trouve toutefois que, pour le type CsCl, la stabilité n'est réalisée que pour $n > 35$; ce nombre paraît un peu fort, l'exposant de la loi de répulsion ayant été généralement trouvé inférieur à 10. La théorie a été reprise par van Arkel (11) dont les idées se rapprochent un peu de celles admises en mécanique ondulatoire ; l'ion est supposé formé d'une pellicule plus polarisable (électrons superficiels) de rayon *r* ; il est entouré de *n* charges polarisantes à la distance *a* ; la polarisabilité α est répartie dans tout l'ion ; en posant $\frac{r}{a} = \beta$, on obtient une expression du travail de polarisation qui permet de montrer par ex. que KF, CsCl, CsBr doivent cristalliser avec le même type cristallin. Heckmann (12) a montré que les propriétés signalées plus haut (élasticité, piézoélectricité, etc.) s'expliquent mieux en admettant la déformabilité des ions.

Les travaux de Goldschmidt (13) sur les relations entre la structure cristalline et la constitution chimique font également une place importante à la polarisation des ions. Goldschmidt voit dans celle-ci une des causes du passage d'une forme cristalline à l'autre. L'effet de la polarisation est en définitive un transport d'électricité négative dans la direction du cation. Suivant les cas, les résultats seront différents : 1° transport total et formation d'atomes neutres ; 2° libération totale d'électrons qui deviennent libres et communs à tout le cristal (type NiAs) ; 3° formation de liens électroniques c.-à-d. de valences. Cette idée se retrouvera dans les travaux de Fajans, en tenant compte évidemment d'une différence importante entre le cristal et les molécules gazeuses, à savoir la non-saturation des forces d'interaction mutuelle dans le cristal.

V

Polarisabilité des ions et modèles de molécules. — Comme Kossel, on cherche à bâtir des ions, en tenant compte cette fois de la déformabilité de certains ions ; les modèles obtenus doivent rendre compte des propriétés physiques et chimiques de la molécule. Heisenberg (14), Kornfeld (15) et Hund (16) ont donné ainsi des modèles pour l'ion CO^{3--}, les molécules polyatomiques H^2O, H^2S, NH^3 et d'une façon générale celles qui sont formées à l'aide d'un ion négatif et de noyaux H^+. Kornfeld admet par exemple que dans l'ion CO^{3--}, l'ion C^{++++} central est indéformable et le calcul donne les dimen-

(11) Van Arkel, *Zeit. f. Phys.*, 1928, t. **50**, p. 648.
(12) G. Heckmann, *Zeit. f. Phys.*, 1925, t. **31**, p. 219.
(13) V. M. Goldschmidt, *Trans. Farad. Soc.*, 1929, t. **25**, p. 253.
(14) H. Heisenberg, *Zeit. f. Phys.*, 1924, t. **26**, p. 196.
(15) H. Kornfeld, *Zeit. f. Phys.*, 1924, t. **26**, p. 205.
(16) F. Hund, *Zeit. f. Phys.*, 1925, t. **31**, p. 81.

sions de l'assemblage, les fréquences propres d'oscillation de l'ion étant supposées connues. Les calculs de Hund sur H^2O etc. sont un peu compliqués ; Debye (17) n'emploie que des calculs élémentaires ; les résultats qu'il obtient sont moins généraux, mais ils montrent déjà l'importance de la déformation des ions. Nous donnerons quelques détails sur la constitution assignée à HCl et H^2O.

HCl. — D'après les mesures de constante diélectrique de Zahn sur les gaz (18), HCl, HBr, HI sont nettement polaires ; tout chimiste admettra de suite que le bout positif de la molécule est H, le bout négatif Cl. Le modèle le plus simple serait un ion H^+ au contact d'un ion Cl^-, les charges étant localisées au centre des ions c.-à-d. dans les noyaux. Ce modèle simple est en contradiction avec les mesures spectrales. HCl possède une bande principale d'absorption (19), dont le centre est à 3,46 μ et qui est résoluble en raies dont les différences de fréquence sont environ $\Delta\nu = 21,3 \times 3.10^{10}$. La théorie donne $\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I}$ où I est le moment d'inertie de la molécule, *h* le quantum de Planck ; avec $h = 6,55.10^{-27}$, on trouve $I = 2,59.10^{-40}$. Si *a* est la distance des 2 noyaux, un calcul simple donne alors $a = 1,27.10^{-8}$ cm. Si les centres de gravité des charges négatives et positives coïncidaient avec les deux noyaux, le moment électrique de la molécule serait $\mu = ea = 4,77 \times 10^{-10} \times 1,27.10^{-8} = 6,06 \times 10^{-18}$; l'expérience donne $1,03.10^{-18}$ c.-à-d. beaucoup moins. Pour expliquer cette énorme différence, il faut supposer que l'ion Cl subit dans le champ électrique de H^+ une polarisation de son E. E. ; cette attraction des charges — de Cl^- par la charge + de H^+ revient à un rapprochement des 2 charges totales c.-à-d. une diminution de μ. L'ion H^+ n'ayant pas d'électrons ne se déforme pas. La déformation de Cl^- revient à ajouter, comme on l'a expliqué ci-dessus, à l'ion Cl^- rigide un moment électrique égal à la polarisation de Cl^-, soit αE, où E est le champ de l'ion H^+ à l'emplacement du noyau de Cl^- ; on aura alors un moment total.

$$\mu = ea - \frac{\alpha e}{a^2} = ea \left[1 - \frac{\alpha}{a^3} \right] \qquad (11)$$

Nous avons vu plus haut que $\alpha = 3,06.10^{-24}$ pour Cl^- ; avec la valeur de *a* ci-dessus, on obtient ainsi une valeur *négative* pour μ, ce qui prouve que la polarisation est capable de surcompenser le moment électrique *ea*. Le moment réel étant positif, cela prouve également que les formules élémentaires ne doivent être utilisées qu'avec circonspection aux faibles distances. On possède par ailleurs des listes de rayons ioniques. D'après Goldschmidt (13) et Pauling (9), le rayon de l'atome Cl^- serait 1,81 Å ; la distance *a* de H^+ à Cl^- étant inférieure à cette valeur, cela veut dire que l'*ion* H^+ *est entré dans l'ion* Cl^-, raison de plus pour renoncer aux formules élémentaires. Les résultats donnés jusqu'ici par la mécanique ondu-

(17) P. Debye, *Polar molecules*, New-York, 1929.
(18) C. T. Zahn, *Phys. Rev.*, 1924, t. **24**, p. 400.
(19) J. Lecomte, Le spectre infra-rouge, p. 311. Conférences-Rapports sur la physique.

latoire permettent de penser qu'on arrivera très prochainement avec son aide à calculer les propriétés d'une molécule simple comme HCl. Debye (17) a déjà indiqué quelques résultats obtenus dans ce sens.

H^2O. — Si H^2O résulte de la juxtaposition de deux ions H^+ et d'un ion O^{--} rigides, le premier arrangement à essayer est linéaire H-O-H, les deux H étant à la surface de l'ion O^{--} et symétriques par rapport à celui-ci; ce modèle n'explique pas la polarité des molécules H^2O. On peut montrer qu'une disposition linéaire dissymétrique est possible, à condition de supposer une déformation suffisante de l'ion O^{--}; dans ce cas le modèle est stable pour les oscillations des noyaux H^+ suivant l'axe (Heisenberg), mais instable pour les oscillations obliques sur l'axe (Hund). C'est pour cette raison qu'on a essayé le modèle triangulaire que M. Allard a signalé dans sa conférence. On trouve de nouveau (Hund et Debye) que, en supposant une déformabilité suffisante de l'ion O^{--}, le modèle triangulaire est stable, avec les dimensions suivantes (*fig.* 2) $\theta = 32°$; $a = 1{,}07.10^{-8}$; $\beta = \frac{\alpha}{a^3} = 0{,}85$.

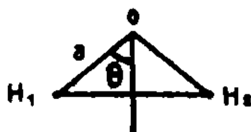


Fig. 2.

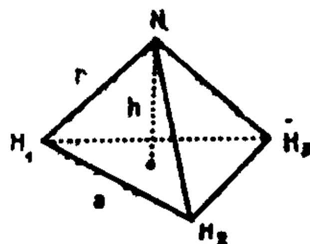


Fig. 3.

Autres molécules et ions. — H^2S (Hund) serait représenté par un modèle analogue à H^2O; NH^3 (Hund) par un modèle tétraédrique avec un ion N^{---} déformable au sommet de la pyramide. Dans un travail tout récent (19 *bis*) Badger et Mecke ont montré que toutes les particularités du spectre infra-rouge de NH^3 étaient compatibles avec ce modèle dont les dimensions sont indiquées (*fig.* 3) :

$$r = 0{,}977.10^{-8}; \quad a = 1{,}43.10^{-8}; \quad h = 0{,}517.10^{-8}; \quad \theta = 58°$$

Les calculs montrent également la possibilité d'un ion $(H^3O)^+$, pyramidal comme NH^3, et qui serait l'état de l'ion H^+ en solution. Les molécules du type NaOH (Hund) seraient des triangles scalènes, etc. Tous ces édifices contenant O^{--}, S^{--}, N^{---} ne seraient possibles que grâce à la déformabilité de ces ions.

Un travail de Rolan (20) a montré qu'on pouvait calculer les périodes propres des ions du type AX^4 connaissant les charges de A et de X, leur distance, l'exposant *n* de la loi de répulsion, la polarisabilité α de X. Les calculs de Rolan ont été revus par Taylor (21) qui trouve, en admettant les périodes propres expéri-

(19 *bis*) R. M. Badger et R. Mecke, *Zeit. physik. Ch.* (B), 1929, t. 5, p. 333.
(20) K. Rolan, *Zeit. f. Physik.*, 1926, t. 39, p. 588.
(21) A. M. Taylor, *Trans. Farad. Soc.*, 1929, t. 25, p. 314.

mentales très voisines de SiO^4, CrO^4, ClO^4, SO^4, les valeurs $n = 5$; $r = 1,79$ Å; $\alpha = 1,24.10^{-24}$. La polarisabilité ainsi calculée pour O^{--} est très inférieure à celle du tableau de Born, mais du même ordre que celles données par l'étude de la réfraction des oxydes cristallisés et qui sont :

GlO	MgO	Al^2O^3
$1,24.10^{-24}$	$1,67.10^{-24}$	$1,35.10^{-24}$

On admet dans ces oxydes solides une liaison ionique; l'étude des périodes infra-rouges indiquerait donc l'existence de liaisons ioniques dans AX^4. D'autre part Bragg (22), dans ses études aux rayons X sur les silicates, trouve, à l'aide de mesures d'intensité que, dans SiO^{4--}, Si et O sont incomplètement ionisés; la liaison serait donc du type semi-polaire adopté par certains auteurs. Quel que soit le résultat adopté, il ne semble pas douteux que, si on envisage l'hypothèse d'ions Si^{++++} et O^{--}, ceux-ci sont nettement polarisés.

L'ion OH^- serait l'édifice le plus simple obtenu avec O^{--} et des ions H^+; il doit y avoir dans cet ion déformation de O^{--} par H^+. Les mesures de constante diélectrique de l'eau, des alcools, du phénol donnent les résultats suivants pour le moment dipolaire des molécules (23) :

	H^2O	CH^3OH	C^2H^5OH	C^3H^7OH	C^4H^9OH	C^6H^5OH
$\mu.10^{18}$....	1,87	1,61	1,64	1,66	1,65	1,75

La constance de μ pour les alcools oblige à admettre que le dipôle est dans le groupe OH; si on admet que celui-ci est OH^-, il y a déformation de O^{--} par H^+; supposons alors qu'on ajoute à OH un 2e ion H^+, la déformation doit diminuer par suite de la diminution du champ, d'où une augmentation de longueur du dipôle, c'est l'effet constaté pour H^2O. Pour le phénol, on trouve également un dipôle plus long; c'est l'effet connu du groupe C^6H^5.

Anisotropie de la déformation. — Dans tout ce qui précède, l'emploi d'une seule constante α suppose que l'ion ou l'atome est isotropiquement polarisable; on a déjà indiqué des cas où les atomes ont probablement une direction de plus facile polarisation. Pour expliquer par ex. l'anisotropie optique du benzène, Ramanathan (24 suppose que les atomes C ont une polarisation plus facile perpendiculairement au plan de l'anneau. L'étude récente aux rayons X de $C^6(CH^3)^6$ a conduit Mme Lonsdale (25) à admettre que l'anneau benzénique est plan, les atomes C de CH^3 étant dans ce plan ; on en déduit la nécessité pour C de 3 valences dans le plan avec une 4e valence très faible dans la direction perpendiculaire au plan, comme dans le graphite.

(22) W. Bragg, *Trans. Farad. Soc.*, 1929, t. 25, p. 310.
(23) O. Werner, *Zeit. physik. Ch.* (B), 1929, t. 4, p. 371.
(24) K. R. Ramanathan, *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A), 1923, t. 110, p. 123.
(25) K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A), 1929, t. 123, p. 494; *Trans. Farad. Soc.*, 1929, t. 25, p. 352.

VI

Effets du 2e ordre. Travaux de Fajans. — La réfraction dans le visible et l'ultra-violet est, comme nous l'avons déjà rappelé, une manifestation du système électronique du corps réfringent. D'après la formule de Lorentz-Lorenz, la R. M. est une mesure de la déformabilité des E. E. des molécules, atomes ou ions rencontrés par la lumière. Quand deux atomes ou ions entrent en combinaison pour donner une molécule nouvelle, il est indiqué de chercher comment la R. M. du composé se déduit de celle des atomes composants. Le procédé est familier aux chimistes organiciens; on sait qu'on a pu formuler en chimie organique des règles d'additivité qui s'appliquent tant bien que mal; en chimie minérale, le succès a été moindre. Fajans reprend, après beaucoup d'autres, l'étude des sels et cherche si, dans la formation de molécules non dissociées ou de cristaux, les E. E. restent intactes.

La première chose à faire est la définition de l'ion non déformé; on peut se représenter un tel ion en imaginant par ex. l'état normal de Na^+ à l'état gazeux. Dans la formation de sels solides où les ions sont en contact immédiat, la déformation doit être assez grande. Fajans considérera aussi le passage de l'état solide à l'état dissous et la variation correspondante de la R. M. Cette variation résulte ici d'effets assez compliqués : même dans la solution étendue où il n'y a pas d'action réciproque des ions, on doit supposer que l'ion est accompagné de molécules H^2O qu'il déforme et qui le déforment. Chez Fajans, l'ion gazeux est donc une sorte d'état de référence qu'il cherche à définir aussi bien que possible dès le début. Les hypothèses fondamentales employées sont : 1° Validité de la formule de Lorentz-Lorenz ; 2° additivité des R. M. dans une combinaison où il n'y aurait pas déformation des E. E. La déformation est ainsi mesurée par les variations de la R. M. et les écarts à la loi d'additivité. La théorie exigerait que l'indice employé soit n_0 (pour $\lambda = \infty$); la dispersion de réfraction ayant été en général peu étudiée, Fajans se contente de l'indice n_D.

Ions gazeux. — Fajans utilise les inégalités signalées plus haut pour calculer la R. M. de l'ion Na^+ gazeux, base de son système; en multipliant les termes par $\frac{4}{3}\pi N$, ces inégalités s'appliquent aux R. M. Nous reproduisons l'essentiel du calcul de Fajans pour montrer qu'il est assez approximatif. Les réfractions des gaz rares sont connues sans ambiguïté. On part de la R. M. de NaF à l'état dissous, en admettant en première approximation que la déformation à l'état dissous est faible. Pour NaF, on a :

$R(F^-) + R(Na^+) = 3,00$ et $R(Ne) = 1,00$ (Born 0,98). De l'inégalité $\frac{R(F^-)}{R(Ne)} > \frac{R(Ne)}{R(Na^+)}$, on tire $R(Na^+) > \frac{1}{3 - R(Na^+)}$ qui donne $R(Na^+) > 0,382$ (Fajans admet 0,39). D'autre part $R(Na^+) < R(Ne)$ et $R(K^+) - R(Na^+) = 2,03$ (comparaison de KF et NaF par ex.), donc $R(K^+) < 3,03$.

Enfin R(A) = 4,20 (Born 4,14) et $\frac{R(A)}{R(K^+)} > \frac{4.20}{3,03} = 1,39$; $\frac{R(A)}{R(K^+)} < \frac{R(Ne)}{R(Na^+)}$, donc $\frac{R(Ne)}{R(Na^+)} > 1,39$; finalement $R(Na^+) < 0,72$. On a ainsi deux limites pour $R(Na^+)$. Fajans adopte d'abord la moyenne 0,55 A partir de cette valeur, en opérant comme ci-dessus, on construit un premier tableau des R. M. où il se trouve que certains ions ont des R. M. *négatives*. Ex. H^+ (— 0,32); Al^{+++} (— 1,36). Ces ions sont précisément ceux qui doivent avoir un fort champ électrique, à cause de leur petite dimension ou de leur forte charge. Fajans admet que les ions sont hydratés (v. plus loin); ils peuvent déformer les molécules H^2O au contact; ces molécules H^2O ainsi polarisées ont des électrons moins mobiles, leur déformabilité est diminuée, leur R. M. aussi. Or, quand on calcule la R. M. d'un sel dissous, on admet l'additivité des réfractions spécifiques du sel et de l'eau et on soustrait de la réfraction spécifique de la solution celle de l'eau pure, c'est-à-dire un nombre trop grand, d'où la R. M. apparente négative pour les ions fortement déformants. A l'aide de corrections diverses, on adopte finalement 0,50 pour la R. M. de Na^+ gazeux (c'est la valeur *calculée* de Born) et 0,200 pour Na^+ dissous dans l'eau. C'est cette dernière valeur qui sert de point de départ pour le calcul des R. M. apparentes des ions dissous en solution infiniment étendue. Quelques-unes de ces valeurs sont données dans le tableau ci-dessous; ce sont les valeurs admises actuellement (1929) :

TABLEAU III.

H^+ —0,67	Li^+ —0,33							
	Na^+ 0,200	Mg^{++} — 1,57	1/3 Al^{+++} — 0,84	F^- 2,615	OH^- 5,10	CO^{3--} 12,27	NH^{4+} 4,30	1/2 Zn^{++} 0,26
	K^+ 2,24	Ca^{++} 0,68		Cl^- 9,06	CN^- 8,34	SiO^{3--} 13,37		1/2 Hg^{++} 2,80
	Rb^+ 3,79	Sr^{++} 1,70		Br^- 12,67	NO^{3-} 11,00	1/2 SO^{4--} 7,40		
	Cs^+ 6,53	1/2 Ba^{++} 2,19	La^{+++} 1,39	I^- 19,18	ClO^{4-} 13,23	CrO^{4--} 26,79		

On obtient les R. M. des ions gazeux en ajoutant les valeurs suivantes :

H^+	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{++}	Al^{+++}
0,67	0,62	0,30	0,0	1,85	2,58
Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	La^{+++}	F^-	Cl^-
0,65	0,54	0,0	1,9	- 0,30	0,0

La déformation de l'eau par les ions alcalins est nulle à partir de K^+, pour les alcalino-terreux à partir de Ba^{++}, pour les halogènes à partir de Cl^-. F^- occupe une place à part, il augmenterait la R. M. de l'eau.

Le système des R. M. des ions gazeux de Fajans doit être rapproché des tableaux de Born et Pauling. On possède également un tableau dû à Wasastjerna (26); ce tableau est établi dans l'hypothèse $R(H^+) = O$ pour l'ion H^+ dissous; cette hypothèse est certainement inexacte d'après ce qui précède. On verra que, pour certains ions les différences sont très grandes (Ex. I^- Born 15,35; Fajans 19,24). On retrouve naturellement les résultats signalés à propos du tableau de Born; déformabilité variant avec la charge du noyau de l'ion et avec sa place dans les périodes de Mendeleef. La grosse différence entre les R. M. de Na^+ et Cl^- par ex. fait que l'on pourra considérer le cation comme déformant, l'anion comme déformable; l'action du cation augmentera avec sa charge et sera d'autant plus grande qu'il sera plus petit; l'action subie par l'anion augmentera aussi avec sa charge et cette fois avec sa dimension puisque, dans les grands ions, les électrons de l'E. E. seront moins attirés par le noyau. La figure 4 résume ces résultats; les lignes en trait plein et en pointillé correspondent aux comparaisons entre éléments d'une même ligne ou d'une même colonne.

Déformation des ions dans les cristaux. — *a*) Une première conséquence de cette déformation a été signalée dans une Conférence précédente. C'est la variation du rayon d'un même ion avec l'indice de coordination dans le cristal. Goldschmidt a donné (13) une table de ces variations; elles sont surtout importantes quand on compare la molécule gazeuse au cristal d'indice de coordination élevé.

b) Quand on compare entre eux les halogénures d'Ag et de Na, on devrait trouver une différence constante entre les distances réticulaires telles que AgF-NaF, AgCl-NaCl, etc.; cette différence varie d'une façon systématique de F à I comme l'indique le tableau suivant (distances en Å) :

TABLEAU IV.

	F	Cl	Br	I
Ag	2,58	2.78	2,89	2,83
Na	2,32	2,81	2,98	3,23
Δ	+ 0,26	— 0,03	0,09	— 0,40

La variation de Δ indique une déformation de l'ion halogène, beaucoup plus grande avec Ag^+ que Na^+.

c) Les deux ions, Na^+ et Cl^- par ex., d'un cristal se déforment mutuellement; Fajans admet que le cation est déformant et l'anion déformé. On peut comparer la R. M. du cristal avec celle qu'on obtient en faisant la somme des valeurs pour les ions gazeux. Le

(26) I. A. WASASTJERNA, *Comm. Phys. Math. Soc. Scient. Fennicae*, 1923, t. 1, p. 37.

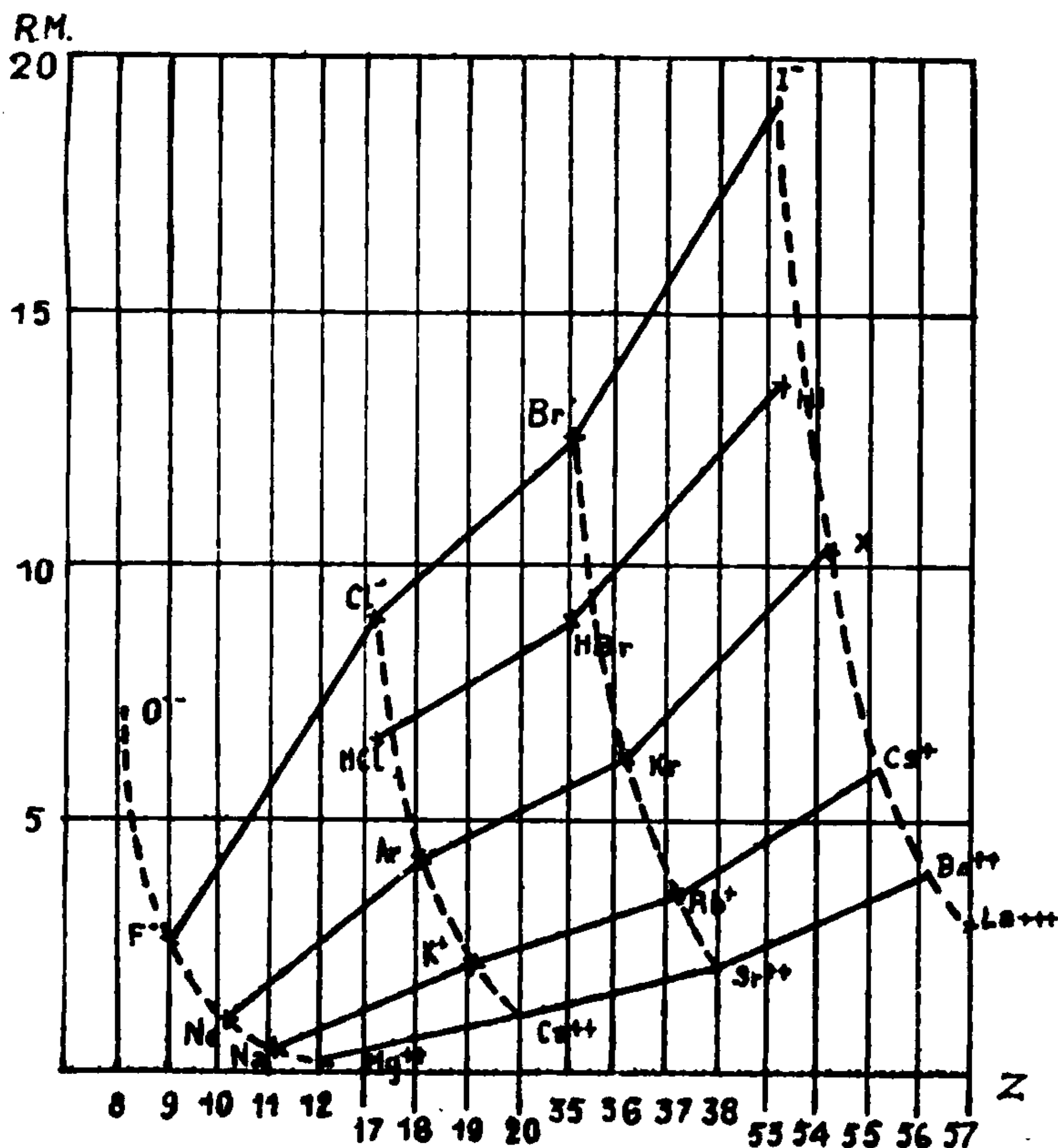


Fig. 4.

résultat de cette comparaison est indiqué (*fig.* 5) pour les halogénures alcalins (sauf les sels de Cs qui ne cristallisent pas dans le même système que NaCl). Sur cette figure, on voit que, à deux exceptions près (KF et RbF), la réfraction est en général fortement diminuée dans la combinaison ; comme nous l'avons dit plus haut, l'action déformante du cation doit croître avec sa charge ; elle devient plus grande si le rayon du cation diminue puisque la distance des ions peut devenir plus petite ; la variation de réfraction sera plus grande pour les anions très déformables, d'où l'augmentation dans l'ordre F → I. Inversement l'anion doit agir sur le cation en repoussant les électrons de son E. E. c'est-à-dire en augmentant leur mobilité, donc la R. M. du cation. L'effet constaté est la somme de ces deux effets ; la prépondérance va en général à la déformation de l'anion, sauf si celui-ci est peu déformable (F^-) et le cation plus déformable (Rb^+, K^+).

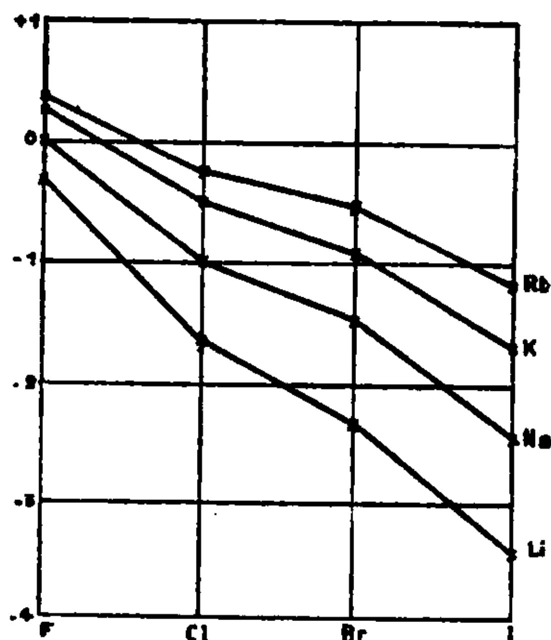


Fig. 5.

Dans le cas de la déformation des cristaux, Fajans a essayé d'obtenir une expression quantitative de la déformation. En utilisant les résultats analogues obtenus dans la série des alcalino-terreux, on trouve la relation approchée $\Delta R_{anion} = C \frac{R_a^2}{r^4}$, où R_a est le rayon de l'anion, r la distance des 2 ions dans le cristal. La puissance 4 montre que seuls les ions très voisins doivent agir l'un sur l'autre. La figure 4 ne contient pas CsCl; on vérifie, à l'aide des données expérimentales, que Δ(CsCl) > Δ(RbCl), alors que, d'après la figure, on devrait avoir l'inégalité inverse; Fajans explique cette discordance en admettant que la déformation dans le type CsCl (coordination 8) est plus grande que dans le type NaCl (coord. 6).

Des résultats analogues ont été obtenus pour les oxydes où la déformation serait celle de O^{--} :

	GlO	MgO	CaO	SrO	BaO
$R_{crist.}$	3,28	4,53	7,43	9,39	12,64
$R_{ions\ gaz.}$	7,1	7,3	8,3	9,2	11,3
Δ	— 3,8	— 2,8	— 0,9	+ 0,2	+ 1,3

On retrouve la diminution considérable pour les cations de faible dimension. GlO cristallise dans le type Wurtzite (coord. 4), on trouve comme ci-dessus pour CsCl, $r^4\Delta$(GlO) < $r^4\Delta$(MgO) et MgO correspond au type NaCl (coord. 6).

Dans les ions complexes, on retrouve également la déformation variable. Ex. :

	SiO^{3--}	PO^{4---}	SO^{4--}	ClO^{3-}
Cation central......	$Si^{(4+)}$	$P^{(5+)}$	$S^{(6+)}$	$Cl^{(7+)}$
R. M.	13,37	16,3	14,84	13,25
$R(O^{--})$	4,42	4,05	3,70	3,30

Même chute de $R(O^{--})$ qui semble tendre vers la valeur 3,1; la

réfraction de O^2 gazeux donne pour 1/2 O^2 une R. M. = 2,02 : on voit qu'on est conduit à une réfraction supérieure pour O dans les ions complexes; ce résultat est d'accord avec la constitution attribuée à ces ions, l'atome libre ayant 6 électrons de valence, l'atome combiné 8; le rapport $\frac{8}{6} = 1{,}33$; le rapport $\frac{3{,}1}{2{,}02} = 1{,}53$. La décroissance de $R(O^{--})$ quand la charge du cation central augmente est en tout cas toujours d'accord avec l'idée d'une déformation croissante.

Déformation des ions en solution. Etude de la réfraction. — La réfraction des sels en solution, principalement dans l'eau, a été étudiée par nombre d'auteurs antérieurs; quelques-uns avaient conclu (27) que la R. M. est la même dans les états dissous et cristallisé et que, à l'état dissous, la R. M. est très souvent indépendante de la concentration. Les recherches de Fajans et ses collaborateurs ont eu précisément pour but de mettre hors de doute la variation de la R. M. avec la concentration. Pour affirmer que la R. M. d'un sel dissous varie ou ne varie pas avec la concentration, il faut mesurer l'indice de la solution avec une précision assez grande; on a perfectionné les méthodes de dosage des solutions et surtout les méthodes de mesure des indices. C'est l'objet de nombreux mémoires dont nous donnons les principaux (28 à 37). On a apporté en particulier des modifications au réfractomètre de Pulfrich; les auteurs sont ainsi en mesure de répondre de la 2e décimale de la R. M., chiffre sur lequel porte souvent la variation contestée (36).

Pour déduire la réfraction du sel dissous des mesures sur la dissolution, on admet que les réfractions spécifiques de l'eau et du sel s'ajoutent et ou applique la formule :

(12) $$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{d}\left(\frac{1000}{C} + A\right) - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\,\frac{1}{d_0}\,\frac{1000}{C}$$

A est la masse d'un équivalent du sel, C la conc. en équivalents pour 1000 gr. d'eau, n_0 l'indice de l'eau pure, n l'indice de la solution, d_0 et d les densités.

(27) W. Hallwachs, *Ann. d. Phys.*, 1892, t. **47**, p. 380; 1894, t. **53**, p. 1 — C. Chéneveau, *Ann. chim. Phys.*, 1907, t. **12**, p. 220. — A. Heydweiller, *Physik. Zeit.*, 1925, t. **26**, p. 538.

(28) K. Fajans et G. Joos, *Zeit. f. Phys.* 1924, t. **23**, p. 1 (Mémoire I sur la réfractométrie).

(29) K. Fajans et O. Hassel, *Zeit. Electroch.*, 1923, t. **29**, p. 495.

(30) K. Fajans, *Trans. Faraday. Soc.*, 1927, t. **23**, p. 357 (Mém. III).

(31) K. Fajans, H. Kohner et W. Geffcken, *Zeit. Elektroch.*, 1928 t. **34**, p. 1 (Mém. V).

(32) P. Wulff, *Zeit. Elektroch.*, 1928, t. **34**, p. 611 (Mém. VI).

(33) K. Fajans, *Zeit. Elektroch.*, 1928, t. **34**, p. 502 (Mém. VII).

(34) K. Fajans, *Zeit. physik. Ch.* (A), 1928, t. **137**, p. 361 (Mém. VIII).

(35) H. Kohner, *Zeit. physik. Ch.* (B), 1928, t. **1**, p. 427 (Mém. IX).

(36) W. Geffcken et H. Kohner *Zeit. physik. Ch.* (B), 1928, t. **1**, p. 456 (Mém. X).

(37) W. Geffcken, *Zeit. physik. Ch.* (B), 1929, t. **5**, p. 81 (Mém. XI).

Les mesures montrent que R varie avec C. Pour la plupart des corps étudiés, à la précision des expériences, la variation de R est linéaire dans les limites de conc. employées (0 à 12 *n* pour certains corps). La figure 6 donne la variation de $\Delta R = R - R\infty$ avec C

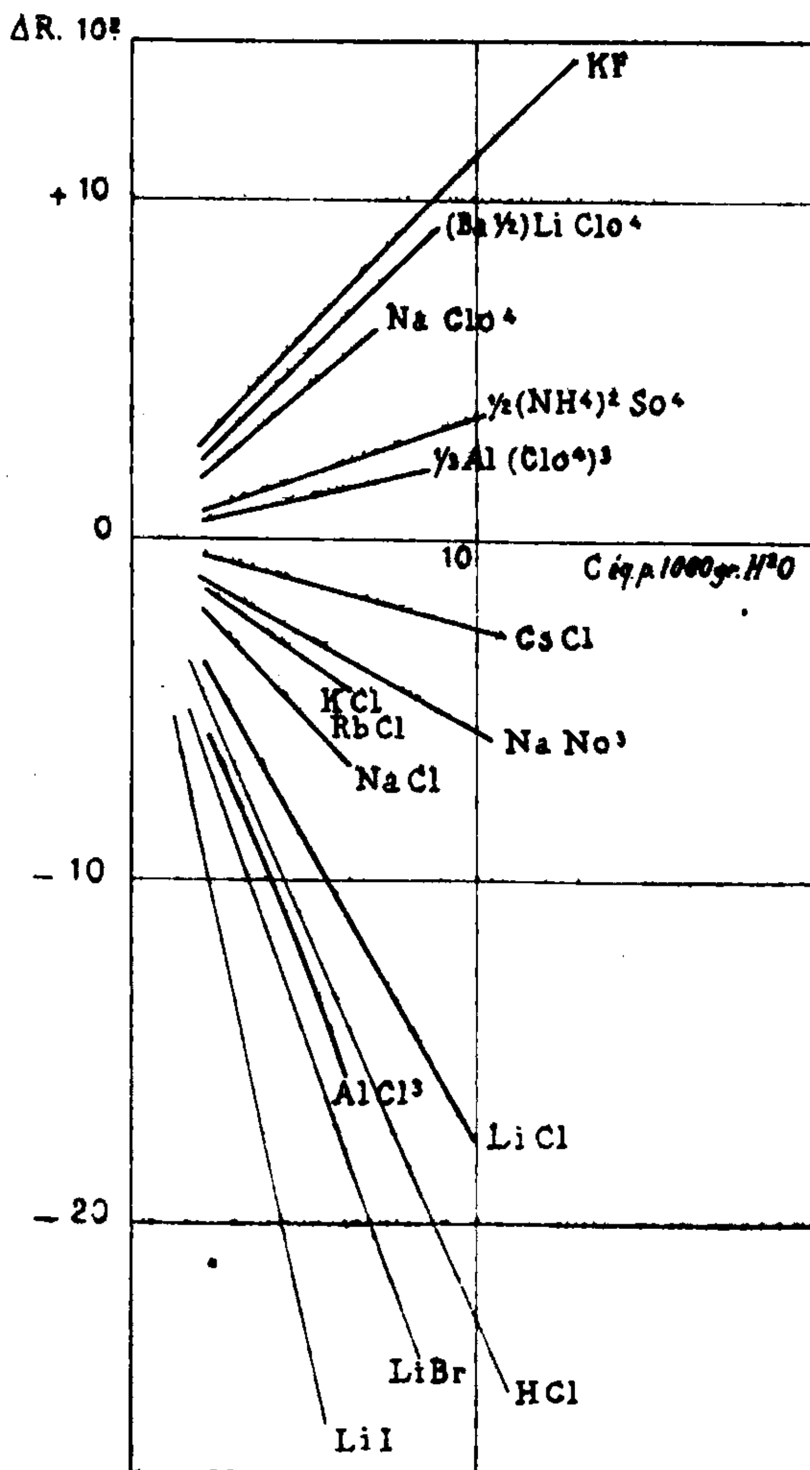


Fig. 6.

pour quelques-uns des corps étudiés (R∞, réfraction équivalente à

la dilution infinie) ; sur la figure on a porté $10^2.\Delta R$ et C. Les variations ne sont pas douteuses ; elles peuvent être positives ou négatives ; la variation est positive pour KF, négative pour LiCl, comme dans le passage ion gazeux → cristal. Il semble donc qu'on peut bien supposer qu'il s'agit également ici d'une influence de l'un des ions sur le système électronique de l'ion de signe opposé.

De quelle nature est cette influence et jusqu'où vont les modifications subies par les ions ?

Dans NaI 5*n*, en admettant pour la solution une répartition régulière des ions analogue à celle du cristal cubique, on trouve pour leur distance moyenne 5,5 Å, au lieu de 3,2 Å dans le cristal. Dans celui-ci $\Delta R = 2,67$; si on admet pour la solution la loi $1/r^4$, on trouve 0,32 pour la solution ; l'expérience donne 0,27 ; il semble y avoir concordance approchée. Fajans ne l'admet pas ; il fait remarquer que les actions en solution ont lieu dans l'eau, dont la constante diélectrique est 80 alors que, dans le cristal, les actions auraient lieu dans le vide où la C.D = 1 ; cela donnerait dans l'eau une action 80 fois plus faible, soit 0,0035 seulement. Fajans conclut qu'il faut que les actions des ions aient lieu au contact, sans interposition de molécules d'eau. Les ions seraient donc associés en solution concentrée et ces associations, sans eau interposée, auraient le caractère de molécules non dissociées. Fajans prend ainsi position contre une extension trop grande de la théorie actuelle des électrolytes, d'après laquelle la dissociation est complète à toute concentration.

On peut faire au calcul précédent diverses objections : 1° la loi en $1/r^4$ est assez douteuse ; elle ne vaudrait en tout cas que pour les cristaux pour lesquels on l'a à peu près vérifiée. 2° On ignore totalement la constante diélectrique des solutions salines concentrées ; on se reportera aux nombreuses mesures de C.D. des solutions salines entreprises pour venir à l'appui de la théorie de Debye et Hückel (38). On verra que, si on peut à la rigueur admettre que, en solution étendue, on a $D = 80 - kC$, les valeurs de k données par les différents auteurs varient dans le rapport de 1 à 20. 3° On est davantage dans l'esprit de la théorie actuelle des électrolytes en adoptant, non pas la répartition pseudo-cubique des ions en solution (hypothèse de Ghosh que l'expérience a condamnée) mais plutôt les « atmosphères ioniques » de Debye et Hückel. Autour d'un ion I^- les ions Na^+ sont en moyenne beaucoup plus rapprochés que les ions I^- et l'action de ces ions Na^+ équivaut à celle d'une atmosphère positive située à une certaine distance X de l'ion I^-. D'après la théorie, $\frac{1}{X}$ est proportionnel à $\sqrt{c}$. Ce serait plutôt une puissance de $\frac{1}{X}$ qui devrait intervenir ; d'après l'allure linéaire de ΔR, il semble que Δr est proportionnel à C, ce qui donnait la loi $\left(\frac{1}{X}\right)^2$, c.-à-d. la loi de Coulomb, plus normale que celle en $\frac{1}{r^4}$.

(38) Résumé dans Debye, Polar-molécules, chap. VI.

D'ailleurs, si on pouvait suivre nu ion I^- isolé, cet ion doit passer dans des régions où le champ est considérablement différent et il ne peut guère s'agir que de propriétés moyennes de cet ion. Nous conclurons que si on peut à la rigueur parler d'associations des ions en solution concentrée, il n'est pas du tout démontré que ces associations soient des molécules non dissociées. Encore moins peut-on admettre les tentatives de calcul du degré de dissociation de Geffcken (37), qui trouve pour ClO^4Li 5*n*. une fraction non dissociée de 8 à 50 0/0.

La figure 6 montre la grande variation de ΔR pour HCl; si l'explication de Fajans est exacte, il doit se former des molécules HCl non dissociées; or, on sait que la pression de HCl dans la vapeur de la solution est tellement faible jusqu'à la conc. 10 *n*. que le nombre de ces molécules non dissociées doit être très faible et c'est un argument sérieux en faveur d'une dissociation totale. Schreiner (39), dans un mémoire sur la réfraction et la dissociation des électrolytes dans l'eau, admet, à l'inverse de Fajans, que HCl et LiCl sont totalement dissociés à toute conc., les variations de Δ étant dues à une déformation croissante qui conduit finalement aux associations de Bjerrum (40), ces associations se faisant sans variation des propriétés optiques. On voit que, même dans le cas de variations aussi considérables que celles de HCl, les auteurs sont loin d'être d'accord sur l'explication.

Les variations moins considérables de la réfraction de $CCl^3.CO^2H$ ont été expliquées d'une façon satisfaisante par Scbreiner (39), qui admet la dissociation électrolytique de l'acide et qui a montré que le degré de dissociation ainsi calculé concordait assez bien avec celui déterminé par la conductibilité. Les solutions d'acides ont été également étudiées par Lange (41) qui compare l'acide en solution étendue avec l'acide liquide pur. Soit par ex. ClO^4H ; les R.M. sont respectivement 12,65 et 13,20; on voit qu'en passant de ClO^4H dissocié à ClO^4H pur, non dissocié en ions, il y a augmentation de R. On peut dire (V. ci-dessous) qu'en solution, l'ion H^+ est hydraté; il se déshydrate en se combinant, donnant un effet d'augmentation de R, alors que ClO^{4-} peu déformable, conserve pratiquement sa R. M.; l'effet d'augmentation $+0,6$ est en effet à peu près celui que nous retrouverons ci-dessous. Dans le cas de HI, les deux nombres analogues sont 18,64 et 13,74; il y aurait une grosse diminution de R dans la combinaison; cette diminution est ici explicable par la déformation considérable de l'ion I^- par H^+, qui stabilise l'E. E. c.-à-d. diminue R. On voit que, au point de vue qualitatif, le système de Fajans se tient assez bien, il est un peu gâté par les expli-

(39) E. Schreiner. *Zeit. physik. Ch.*, 1928, t. **133**, p. 420.

(40) N. Bjerrum (1926). Ces associations de Bjerrum seraient des liaisons de deux ions rigides, Hantzsch a déjà admis (*Zeit. Electroch.*, 1923, t. **29**, p. 221 et 1925, t. **31**, p. 167) que, s'il y a variation des propriétés optiques dans la combinaison, c'est qu'il y a passage d'une liaison hétéropolaire à une liaison homopolaire. C'est la vieille distinction entre actions physiques (ici électrostatique) et chimiques, ces dernières étant accompagnées de changements dans les propriétés optiques.

(41) E. Lange, *Physik. Zeit.*, 1928, t. **29**, p. 760.

cations *ad hoc* données pour les cas particuliers. Par ex. pour les solutions aqueuses d'acide acétique, les variations de la R. M. sont très faibles et ne dépassent pas 0,02 dans toute l'étendue des conc.; quelle explication donner? Fajans admet ici qu'on tombe dans les limites d'incertitude de la formule de Lorentz, ce qui ne l'empêche pas de donner une explication de variations du même ordre pour SO^4H^2. Nous renverrons aux mémoires originaux pour ces questions; on trouvera les sulfates aux mémoires V et VII, les nitrates au mémoire VII. Une polémique non encore terminée s'est élevée au sujet des mesures et des théories données pour les acides entre Fajans d'une part, Hantzsch et Dürigen d'autre part (42); ces derniers donnent une théorie plus chimique des variations de la R. M. des acides; il y aurait de véritables combinaisons entre NO^3H par ex. et l'eau, donnant lieu à des équilibres entre le pseudo-acide, son hydrate, le sel $(NO^3)(H^3O)$ etc. Les données réfractométriques sur lesquelles se base Hantzsch sont contestées par Fajans.

Nous retrouverons plus loin les idées de Fajans au sujet de la déformation croissante conduisant à la formation de combinaisons covalentes.

Action des ions sur l'eau. — Les mesures de réfraction sur les solutions donnent également une autre série de résultats. Ce sont ceux dont nous avons déjà dit un mot plus haut et qui concernent l'action des ions sur l'eau. De quelle nature est cette action? La question est fortement controversée; pour beaucoup d'auteurs. l'ion dissous est un ion gazeux hydraté; pour certains cette hydratation est physique, attraction du dipôle H^2O par l'ion. elle disparaît quand le corps cristallise, comme pour KCl; pour d'autres. l'hydratation est, au moins dans certains cas. nettement chimique, comme dans $SO^4Cu, 5\,H^2O$ où $4\,H^2O$ au moins seraient fixés sur l'ion Cu^{++}. Werner a exprimé depuis longtemps l'idée (43) que l'hydratation de l'eau dans le sel solide est la première condition de la dissociation en solution.

La molécule de l'eau étant un doublet électrique, on conçoit très bien qu'elle puisse s'orienter au voisinage des ions, surtout des ions à forte charge, et même que l'eau puisse se fixer d'une façon plus ou moins solide. Cette eau fixée n'est plus orientable par un champ électrique extérieur et la C. D. d'une solution saline doit être inférieure à celle de l'eau; c'est bien ce que montre l'expérience. encore que la diminution de la C. D. soit très mal connue en valeur absolue, comme nous l'avons déjà rappelé. Cette eau fixée doit aussi avoir des propriétés optiques différentes de celles de l'eau libre, la réfraction de l'eau étant plus faible. Dans la formule (12), en remplaçant $\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot\frac{1}{d_0}$ par la réfraction spécifique de l'eau pure, on retranche un nombre trop grand. C'est là l'origine des valeurs négatives de la R. M. des ions dans l'eau. Certaines des augmen-

(42) A. Hantzsch et Dürigen, *Zeit. physik Ch.*, 1928, t. **134**, p. 413 et suivants.

(43) Werner *Zeit. anorg. Ch.*, 1893, t. 3, p. 294. — Voir aussi J. J. Thomson : L'électron en chimie, Paris 1926, Blanchard.

tations de R dans la figure 5 s'expliqueraient en admettant cet effet des ions sur l'eau ; par ex. celles de $LiClO^4$ et $NaClO^4$; si on admet la formation de combinaisons $LiClO^4$ à partir de $(Li,nH^2O)^+$ et ClO^{4-}, l'eau est remplacée par l'ion ClO^{4-} peu déformable; autrement dit la réfraction de ClO^{4-} est moins diminuée dans la combinaison que celle de l'eau n'est augmentée, d'où l'augmentation de R avec C.

On peut avoir au sujet des explications de Fajans une opinion ou une autre; il faut convenir que ses mesures de réfraction sont réellement précises et l'expérience directe a montré que les valeurs admises pour les R. M. des ions dans l'eau permettent de retrouver très exactement les R. M. des sels à la dilution infinie en admettant l'additivité des R. M. des ions (37). Ex. :

	LiCl	NaCl	KCl	NH^4Cl	1/2 $BaCl^2$	$NaNO^3$	1/6 $Al^2(SO^4)^3$	
$R_{mes.}$	8,76	9,265	11,31	13,375	11,24	11,21	6,57	etc.
$R_{calc.}$	8,735	9,265	11,31	13,365	11,25	11,20	6,56	

VII

Déformabilité des ions et pouvoir rotatoire. — J'ai apporté une contribution à ces questions en étudiant le pouvoir rotatoire naturel de certains corps en solution; je donnerai quelques détails sur celui des tartrates (44). L'acide tartrique a, en solution dans l'eau, un pouvoir rotatoire spécifique fort variable avec la conc.; il semble bien qu'une partie importante de ces variations soit due à la dissociation électrolytique. Le pouvoir rotatoire des tartrates neutres devrait être plus constant; on les suppose en effet totalement dissociés à toute conc.; si le tartrate de Na, $C^4H^4O^6Na^2$ est entièrement dissocié, le [α] observé est celui de l'ion $C^4H^4O^{6--}$; il devrait être constant (45) puisque, d'après la définition de [α], on considère toujours des solutions renfermant le même nombre de molécules dans l'unité de volume. Or, si on étudie les tartrates alcalins, on obtient pour $[\alpha] = f(c)$ les courbes en traits pleins de la *fig. 7* où on a rapporté [α] à l'ion tartrique et à la longueur d'onde $\lambda = 5780$ Å de la radiation jaune du mercure. En solution infiniment étendue, [α] semble tendre vers la même valeur limite $+43°,5$ pour tous les tartrates; c'est la loi connue d'Oudemans; à partir de cette valeur, il peut y avoir augmentation ou diminution de [α] et si on compare les figures 6 et 7, on trouve que les tartrates se rangent exactement dans le même ordre que les chlorures, de sorte que l'explication des variations de [α] et de R doit être probablement la même. On pourrait supposer ici également, comme Fajans l'a fait pour la réfraction, qu'il y a formation de molécules non dissociées, dont le pouvoir rotatoire est différent de celui de l'ion tartrique et varie beaucoup avec la nature du cation associé. Rim-

(44) E. Darmois, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1239 ; *Ann. phys.* (X), 1928, t. 10, p. 70; Réunion intern. Physico-Chim., Paris, oct. 1928.

(45) L'hypothèse de la constance de [α] joue dans ce qui suit le même rôle que la validité de l'expression de Lorentz-Lorenz pour les mesures de réfraction.

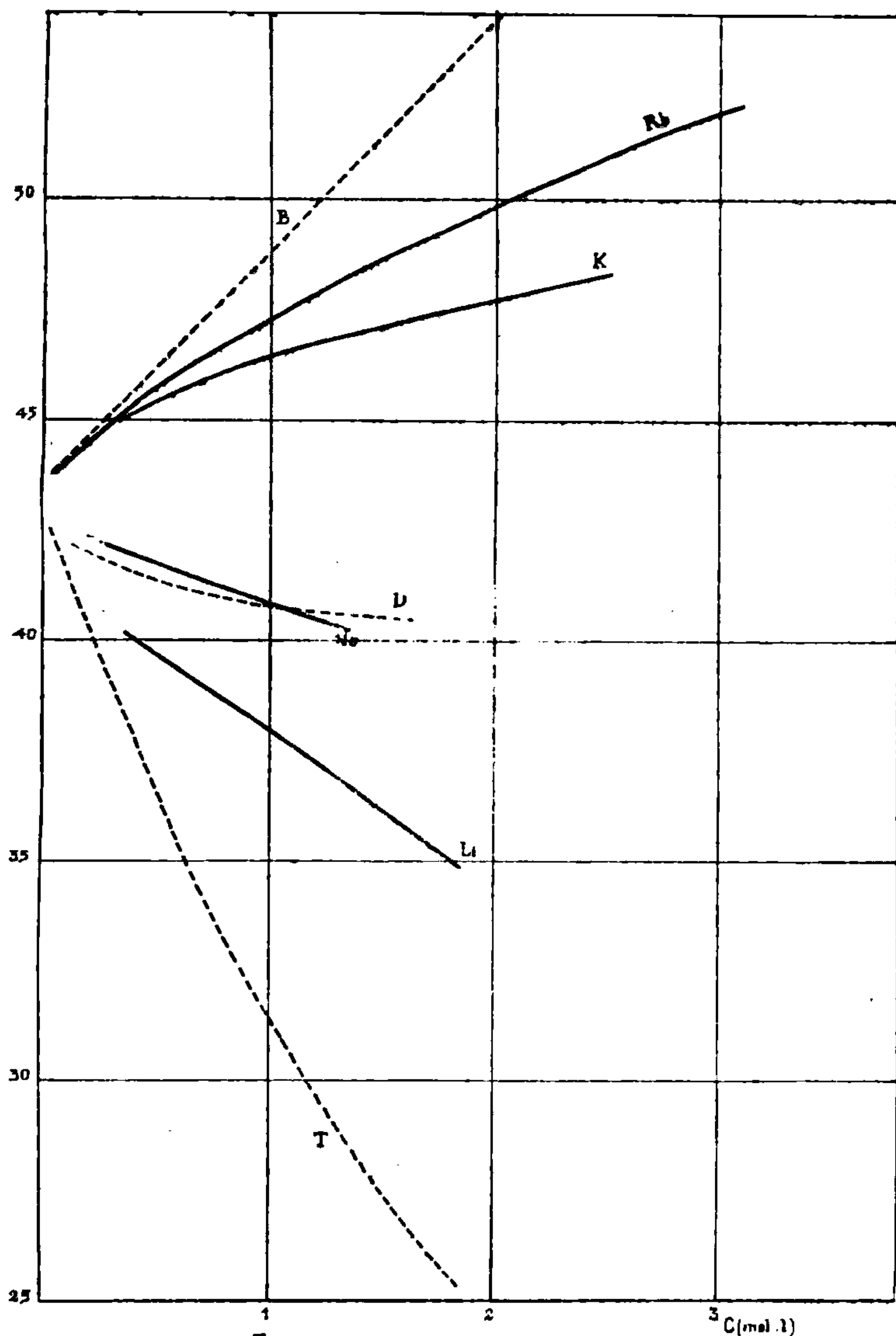


Fig. 7
[α] de l'ion $[C^4H^4O^6]^{-}$ dans les tartrates

bach a déjà repondu à cette question autrefois (46), au moins pour ce qui regarde la théorie d'Arrhénius; avec le tartrate de Rb, très

(46) Rimbach, *Zeit. physik. Ch.*, 1895, t. 16, p. 671.

soluble, on peut extrapôler le $[\alpha]$ du corps pur soit $[\alpha]_0$ et calculer le degré de dissociation par la formule $\delta = \frac{[\alpha]_0 - [\alpha]}{[\alpha]^0 - [\alpha]\infty}$ où $[\alpha]\infty$ est le pouvoir rotatoire en solution infiniment étendue, celui de l'ion d'Arrhénius. La comparaison des valeurs de δ ainsi obtenues avec celles que donne la formule $\delta = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$ montre une discordance complète. Ex. : $C = 0{,}1M$; δ (p. rot.) $= 0{,}982$; δ (conduct.) $= 0{,}729$. Ce genre de discordance qu'on retrouve dans d'autres cas est d'ailleurs un argument sérieux contre la théorie d'Arrhénius appliquée aux électrolytes forts. D'après les idées actuelles, on suppose que $\delta = 1$ pour des conc. beaucoup plus élevées que 0,1 M: il laut donc expliquer autrement la variation de $[\alpha]$. Dans cette explication, il faut prendre eu considération les faits suivants :

1° Les sels neutres inactifs sur la lumière polarisée ont une action considérable sur le $[\alpha]$ des tartrates neutres, comme le montre la figure 8 où on a étudié l'addition de quantités croissantes de chlo-

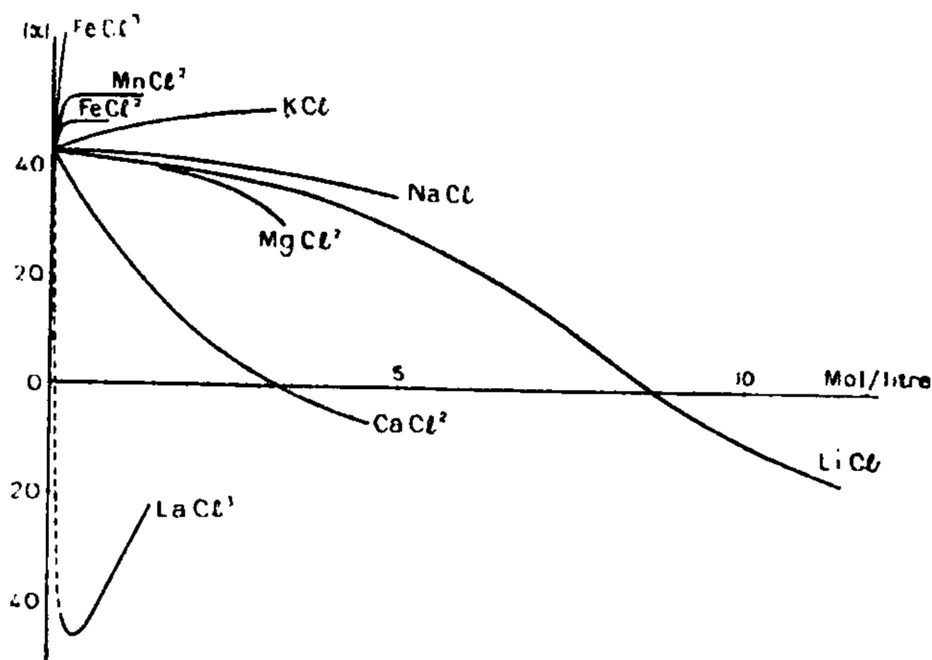


Fig. 8.

rures à une quantité constante et faible de tartrate de sodium; on voit que la variation de $[\alpha]$ peut aller jusqu'au changement de signe avec LiCl (vers 10 mol. LiCl au litre), avec $CaCl^2$, $LaCl^3$. Pour celui-ci, on voit nettement un maximum lévogyre de $[\alpha]$, puis une remontée vers les rotations droites. La figure donne nettement l'idée de deux actions inverses des sels ajoutés.

2° Les tartrates organiques donnent des résultats analogues; sur la figure 7, on a porté en pointillé la variation de $[\alpha]$ avec la conc. dans l'eau pure pour les tartrates de benzylamine (B), de diéthylamine (D), de tétraéthylammonium (T).

3° Ces derniers tartrates sont solubles dans d'autres solvants; dans ces solvants, le $[\alpha]\infty$ est très différent de celui dans l'eau.

Ex. tartrate de benzylamine : eau + 43°,5; CH^4O + 61°,5; $C^2H^6O^2$ + 12°,5.

Tous ces résultats qui ont paru ou paraîtront ailleurs plus en détail, sont jusqu'ici d'accord avec l'explication suivante. L'ion tartrique $C^4H^4O^{6--}$, responsable du pouvoir rotatoire, est « solvaté » en solution étendue; quand on concentre une solution de tartrate pur ou qu'on ajoute à du tartrate un sel neutre, on peut s'attendre à deux effets : 1° une « désolvatation » de l'ion tartrique, produite par la fixation du solvant sur les ions du sel, surtout sur le cation; 2° une déformation de l'ion tartrique, ion négatif bivalent dans le champ du cation du tartrate ou du cation du sel ajouté, ce cation s'approchant en moyenne beaucoup plus près de l'ion négatif que les autres ions négatifs.

La désolvatation produirait une diminution de [α] (LiCl, $CaCl^2$, $LaCl^3$ au début); la déformation produirait une augmentation de [α] ($LaCl^3$ à la fin, $ThCl^4$, benzylamine). La déformation serait en particulier considérable dans le champ de l'ion Th^{++++}. Ex. : le tartrate pur de thorium donne à la conc. 0,6 dans l'eau, $[\alpha]_J$ = + 21°,5. environ; à la même conc. avec 5 gr. $Th(NO^3)^4$ dans 100 cm³ $(\alpha)_J$ = + 72°. D'après ces recherches, la fixation de l'eau sur les ions, supposée déjà par Fajans, serait assez nettement démontrée; la déformation de l'ion tartrique apparaît d'une façon un peu plus directe qu'avec les mesures de réfraction, puisqu'ici un seul des ions du sel possède le pouvoir rotatoire.

Nous avons vu ci-dessus que la formation d'associations d'ions en solution concentrée était admise assez généralement et que les opinions différaient seulement sur la nature et la proportion relative de ces associations. J'avais cru un moment pouvoir répondre à cette question en traçant le graphique rectiligne de la loi de Biot pour le tartrate de lithium et les sels de lithium (44); dans ce cas, le graphique indique la présence de deux modifications seulement dans la solution; ce seraient l'ion et la molécule non dissociée pour les partisans de celle-ci. Jusqu'ici les résultats ne se généralisent pas et il faut attendre de nouvelles expériences.

Des mesures effectuées par M. Tremblot (47) dans mon laboratoire ont permis d'étendre les résultats précédents à l'ion malique, pour lequel on a retrouvé les variations de [α] et l'action des divers cations. Nous nous occupons actuellement de généraliser ces recherches dans diverses directions.

VIII

Déformabilité et absorption des ions. — Au début de ses publications, Fajans avait beaucoup insisté sur la signification des mesures d'absorption au point de vue de la déformation des ions. Par ex., souvent la coloration des halogénures augmente du chlorure à l'iodure et des ions incolores peuvent donner des composés solides colorés (PbI^2, HgI^2); les sulfures et les oxydes sont aussi colorés pour Hg et Pb. Il est certain que les ions en question (Ag^+,

(47) R. Tremblot, Diplôme d'Etudes supérieures, Paris 1928.

Pb^{++}, Hg^{++}, etc.) n'ont pas la structure extérieure de Na^{+}, Ba^{++}, etc. qui ont donné les résultats rappelés jusqu'ici et que Ag^{+} par ex., est plus déformant que Na^{+}.

Pour PbI^{2} par ex., Fajans suppose que l'ion I^{-} est fortement déformé par l'action de Pb^{++} ; la longueur d'onde d'absorption passe de l'ultra-violet au visible, ce qui prouve qu'il faut moins d'énergie pour envoyer l'électron lumineux vers une trajectoire de quantum supérieur en présence de Pb^{++}. Il est probable que la trajectoire de départ et celle d'arrivée sont toutes deux déformées et on ne peut rien dire sur la modification éprouvée par chacune d'elles. En particulier, il est impossible de conclure qu'un abaissement de la R. M., traduisant une consolidation de l'édifice électronique, correspond toujours à une augmentation de l'énergie nécessaire au saut quantique de l'électron. C'est le cas pour les gaz rares; la R. M. croît de Ne à A, le potentiel de résonance décroît; même résultat pour la comparaison de Na^{+} à Cs^{+}, de Cl^{-} à I^{-}; l'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Mais c'est l'inverse précisément pour les sels de Cd et Hg; on ne peut donc utiliser l'absorption et ses variations pour prévoir d'une façon générale si les liaisons évoluent vers le type homopolaire ou hétéropolaire.

Fajans voit quand même dans les faits signalés une confirmation des idées avancées à propos de la formation des combinaisons par déformation croissante (v. plus loin). Par ex. l'ion Cu^{++} serait incolore ($SO^{4}Cu$ et CuF^{2} anhydres); $CuCl^{2}$ est jaune brun (déformation de Cl^{-}); $CuBr^{2}$ est noir; CuI^{2} n'existe pas, la déformation de I est si forte que I^{-} perd un électron et qu'on obtient $CuI + I$. On est forcé naturellement de faire une place aux complexes et aux hydrates. Par ex. la couleur bleue des sels de cuivre dans leurs hydrates et leurs solutions aqueuses serait due à la déformation de l'E. E. de l'eau, celle des complexes ammoniacaux à la déformation de l'E. E. de NH^{3} etc. D'une façon générale, un ion ne pourra être réputé coloré que s'il donne des combinaisons colorées avec des ions de signe contraire très solides : par ex. Fe^{++} serait incolore car il donne des sels incolores avec les anions très stables F^{-}, SO^{4--}, ClO^{4-}.

Les déformations réciproques des ions doivent réagir aussi sur l'absorption en solution; indépendamment des résultats qu'on peut tirer du matériel expérimental plus ancien, les travaux de Fajans ont suscité des recherches nouvelles sur l'absorption des électrolytes; nous signalerons en particulier les recherches de von Halban et ses collaborateurs (48 à 51) et de Scheibe (52 à 54). Les recher-

(48) H. Von Halban et Ebert, *Zeit. physik. Ch.*, 1924, t. **112**, p. 321, 359.
(49) H. von Halban, *Zeit. physik. Ch.*, 1929, t. **120**, p. 268.
(50) H. von Halban et J. Eisenbrand, *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A), 1927 t. **116**, p. 153.
(51) H. von Halban et J. Eisenbrand, *Zeit. physik. Ch.*, 1928, t. **132** p. 433.
(52) G. Scheibe, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 586.
(53) Scheibe, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 1321.
(54) G. Scheibe, *Zeit. physik. Ch.* (B), 1929, t. **5**, p. 355.

ches de von Halban ont été effectuées surtout sur l'ion NO^{3-} qui possède vers 3000 Å une bande d'absorption dont l'emplacement et l'intensité dépendent de la conc. du nitrate et des sels neutres transparents qu'on lui ajoute (51). Les résultats sont très analogues à ceux que nous avons résumés plus haut pour le pouvoir rotatoire des tartrates : 1° déplacement de la bande par les cations alcalins, vers le rouge pour Cs, Rb, K, vers l'ultra-violet pour Na et Li; 2° action importante des ions Ca^{++}, Ba^{++}, La^{+++}. Du tracé des courbes d'absorption, on déduit qu'il y aurait deux espèces de particules absorbantes en solution ; un cation formerait donc une seule espèce nouvelle de ces particules en solution concentrée; l'effet de déformation serait discontinu; ce résultat est l'analogue de celui énoncé pour le tartrate de lithium. Von Halban pense qu'il s'agit des associations supposées par Bjerrum; il calcule même une proportion approchée de ces associations. Dans le cas de NO^3H, on trouve en solution aqueuse étendue le spectre des nitrates, ce qui est d'accord avec les idées classiques, et en solution concentrée un spectre déplacé par déformation, qu'on attribue à une association des ions. On rejette l'idée de molécules non dissociées à cause de la pression de vapeur de NO^3H, pour des raisons analogues à celles données plus haut pour HCl. Dans les solvants autres que l'eau, les complications sont trop grandes pour pouvoir être analysées ici.

IX

Liaisons hétéropolaires et homopolaires. — Si on garde les trajectoires électroniques de Bohr-Sommerfeld, la déformation d'un ion doit consister en une modification de ces trajectoires par le cation déformant ; l'ellipticité des trajectoires serait par ex. changée. Ce changement pourra être plus ou moins profond; la liaison entre les deux atomes étant alors plus ou moins éloignée de la « liaison ionique idéale »; celle-ci peut être considérée comme réalisée à peu près dans CsF, où les deux ions sont peu déformés; CsF serait véritablement hétéropolaire. Quand la déformation croîtra, il pourra arriver que l'orbite déformée soit moins stable qu'une orbite tracée autour des deux noyaux; on sait que c'est ainsi que certains auteurs se représentent les covalences; la combinaison non polaire est donc un cas extrême où la déformation est assez intense pour supprimer le caractère binaire de la combinaison; par déformation croissante, on peut donc imaginer le passage de la liaison ionique idéale à la liaison homopolaire, de l'électrovalence à la covalence. Ce passage sera plus ou moins facile suivant la charge et les dimensions des ions. Dans un groupe de la classification périodique, par ex. celui des métaux monovalents, il y a une augmentation du rayon de l'ion avec le nombre atomique (Li à Cs, ions du type gaz rare A, ou Cu à Au pour les ions du type non gaz rare B. D'autre part les ions du type B sont en moyenne beaucoup plus petits que ceux du type A. On doit donc s'attendre à voir le caractère hétéropolaire prédominer pour les éléments à faible valence, pour les métaux lourds, pour les cations du type A de préférence

au type B; ce caractère devant diminuer dans les combinaisons des éléments électronégatifs lourds. Cette théorie est, au point de vue de la valence, le côté le plus curieux des idées de Fajans; ses vérifications sont surtout qualitatives; on les a tentées dans diverses directions.

1° *Grandeur de l'ionisation.* — On a étudié celle-ci pour les solutions, pour les sels fondus, pour les cristaux. Dans l'eau malheureusement presque tous les sels sont des électrolytes forts; Walden a indiqué (55) que les différences d'ionisation apparaissaient beaucoup mieux dans les solvants non aqueux. On les voit aussi très nettement sur les sels fondus (56, 57). Les chlorures fondus se divisent nettement en 2 classes : 31 sur 60 examinés ont une conductibilité (au point de fusion) comprise entre 10 et 1/10 mho. cm.: 26 ont une conductibilité inférieure à 2.10^{-6}; 3 seulement sont intermédiaires : $GlCl^2$ — 0,0032 à 451°; $ZnCl^2$ — 8.10^{-4} à 318°: $HgCl^2$ — $0,8.10^{-4}$ à 277°. Les alcalins et alcalino- terreux sont dans la 1re classe; pour les éléments trivalents, BCl^3 n'est pas ionisé; $AlCl^3$ l'est dans l'eau, pas à l'état fondu; $ScCl^3$ l'est dans l'eau et à l'état fondu; YCl^3 et $LaCl^3$ sont dans la 1re classe des chlorures fondus; dans ces éléments A, on voit le progrès très net de l'ionisation avec le nombre atomique. On trouvera le détail de ces comparaisons dans les mémoires originaux ou dans l'ouvrage de Sidgwick (58). Pour les anions, on trouve également (parfois) que le fluorure semble ionisé alors que les chlorures, bromures et iodures ne le sont pas; par ex. les points d'ébullition des halogénures d'étain et d'Al sont :

	SnF^4	$SnCl^4$	$SnBr^4$	SnI^4
P.Eb	705°	114°	203°	300°
	AlF^3	$AlCl^3$	$AlBr^3$	AlI^3
	800°	183°	260°	350°

or, la volatilité est en relation certaine avec l'ionisation comme le montre le raisonnement suivant : d'après la règle de Trouton, le quotient $\frac{L}{T_{éb.}}$ est à peu près constant; à cause des champs plus importants des molécules ionisées, la chaleur de vaporisation moléculaire L sera pour ces substances supérieure à celle d'un composé covalent; les composés covalents auront donc des points d'ébullition plus bas. Dans les deux séries ci-dessus, les fluorures se présentent nettement comme ayant un caractère hétéropolaire plus marqué; ce serait, d'après Fajans, la conséquence de la

(55) P. Walden, Conférence à la Soc. Chim. Fr. (28 mai 1929), ce *Bull.* 1930, t. **47**, p. 1.
(56) Biltz, *Zeit. anorg. Ch.*, 1924, t. **133**, p. 312.
(57) Biltz et Klemm, *Zeit. anorg. Ch.*, 1926, t. **152**, p. 267.
(58) N. V. Sidgwick, *Electronic theory of valency*, Oxford, 1927.

déformabilité très faible de l'ion F^-. Naturellement, on trouve des exceptions à la règle. Ex.:

	SiF^4	$SiCl^4$	$SiBr^4$	SiI^4
P.Eb..........	— 90°	+ 57°	+ 153°	+ 290°

SiF^4 est également covalent dans ce cas.

2° *Hydratation des ions.* — Nous avons déjà signalé ci-dessus l'intérêt de cette question. L'eau serait attachée aux ions par une valence secondaire, ce qui donnerait les deux schémas suivants :



En (1), l'oxygène agit pour fournir les électrons de liaison; ce modèle conviendra pour les ions + et, étant donné le caractère très déformable de l'ion O^{--}, on doit s'attendre à ce que ce cas soit très fréquent. En (2), c'est l'ion qui fournit les électrons que H « accepte »; ce modèle conviendra pour les ions — et sera moins fréquent. Les cations s'hydrateront donc plus facilement que les anions et d'autant plus que leur charge électrique sera plus grande et leur rayon plus petit. On sait que, par ex. dans les métaux alcalins, les sels de Rb et Cs sont presque toujours anhydres, ceux de K et NH^4 quelquefois hydratés, ceux de Na et Li presque toujours. De même en comparant des cations à charge différente, on obtient des séries telles que CsCl anhydre, $BaCl^2.2H^2O$, $LaCl^3.6H^2O$. L'ion H^+, très déformant, doit s'hydrater facilement pour donner $(H^3O)^+$. L'eau fixée est assez stable dans certains cas pour que l'hydratation persiste dans les sels solides, comme déjà indiqué; on sait que Werner attribue une molécule d'eau à SO^{4--} dans certains cas, ce qui prouve que les anions s'hydratent également. Parmi ceux-ci l'ion OH^- semble s'hydrater; avec les hydroxydes alcalins, on obtient des monohydrates solides extrêmement stables. Ex. : $NaOH.H^2O$.

En solution, en plus de l'eau fixée pour ainsi dire chimiquement, il peut y avoir hydratation plus ou moins stable par attraction électrostatique; en fait les différents procédés utilisés pour mesurer cette hydratation des ions en solution donnent des nombres fort différents et dans certains cas très élevés. Nous avons invoqué plus haut une hydratation de l'ion $^-$COO.CHOH.CHOH.COO$^-$, il peut s'hydrater à la façon d'un anion ordinaire, à cause des charges terminales; mais les groupes OH jouent certainement aussi un rôle dans cette hydratation; il y a par exemple des raisons de croire à l'hydratation en solution du tartrate d'éthyle qui n'est pas ionisé et de sucres tels que le glucose ou même le sucre de canne. Dans tous ces cas, c'est toujours la déformabilité (polarisation) de l'oxygène du groupe OH qui entre en jeu.

L'hydratation de l'ion H^+ a été utilisée pour expliquer les forces des différents acides (3). La dissociation d'un acide conduit à la formation de l'ion $(H^3O)^+$ où H^2O subit la déformation imposée

par H^+ ; en même temps la dissociation donne un anion que l'eau déforme comme nous l'avons vu. Quand on passera d'un acide à l'autre, la spécificité proviendra de l'anion. On peut supposer que la force de l'acide croît parallèlement à la chaleur totale de dissociation qui est égale à la chaleur d'hydratation des ions diminuée de la chaleur d'ionisation de la molécule anhydre (59). Toute cause qui élèvera la deuxième sans toucher à la première doit diminuer la dissociation. Or, dans la chaleur d'ionisation de la molécule anhydre doit figurer le travail de déformation ; c'est ce travail de déformation de l'anion qui sera variable d'un acide à l'autre. Ex. : on s'accorde à reconnaître la très grande stabilité de l'ion ClO^4, son E. E. sera peu déformable par H^+, l'énergie correspondante sera faible; inversement l'ionisation de ClO^4H demandera peu d'énergie, d'où le caractère très acide de ClO^4H. Dans ce cas particulier, on a établi par les rayons X (60) que l'hydrate cristallisé $ClO^4H.H^2O$ est nettement le composé $[ClO^{4-}][H^3O^+]$, ce qui confirme l'hydratation de l'ion H^+. La formation des acides faibles s'explique ainsi par la tendance de H^+ à passer à l'état covalent. Dans les idées de Fajans, il n'est pas nécessaire d'admettre, comme Hantzsch l'a fait dans ses nombreux travaux, que l'acide et l'anion qui en dérive ont deux constitutions différentes ou que l'acide non dissocié peut exister sous deux formes, l'une polaire dissociable, l'autre non polaire. C'est un aspect de la lutte entre les deux théories : *a*) admettant l'existence d'isomères nettement définis en proportion variable ; *b*) utilisant la déformation variable dans de larges limites pour certains anions. Ex. : dans la série :


$NaOH$ $Mg(OH)^2$ $Al(OH)^3$ $Si(OH)^4$ $SO^2(OH)^2$ $ClO^3(OH)$

l'ion O^{--} du groupe hydroxyle est de plus en plus déformé par le cation de plus en plus chargé (Na^+ à Cl^{7+}); l'action déformante de H^+ sur O^{--} est donc de plus en plus négligeable ; cela correspond d'après ce que nous venons de dire au caractère acide de plus en plus marqué du composé.

De même, dans les bases des métaux lourds, l'ion OH^- serait fortement déformé par le cation ; ces bases seraient faibles et d'autant plus faibles que le cation est plus chargé. Ici, Fajans ne fait que compléter Kossel (61) qui a calculé, dans l'hypothèse d'ions rigides, et en admettant certains modèles simples, le travail de séparation des ions H^+ et OH^- dans les combinaisons $R(OH)^n$; le travail augmente constamment avec *n* pour OH^- et diminue pour H^+, d'où la marche de la basicité et de l'acidité quand *n* augmente.

3° *Utilisation de la réfraction moléculaire.* — La *fig.* 4 renferme, à côté des ions, les 3 combinaisons gazeuses HCl, HBr, HI ; elle montre nettement la diminution de la R. M. de l'halogène par com-

(59) La dissociation en solution ne peut avoir lieu que parce que le travail d'ionisation est pratiquement égal au travail d'hydratation.

(60) Volmer, *Ann. Chem.*, 1924, t. 440, p. 200.

(61) W. Kossel, *Ann. Phys.*, (IV), 1916, t. 49, p. 245.

binaison avec un ion H^+. Soient les deux séries de combinaisons suivantes à l'état solide :

	LiCl	GlCl²	BCl³	CCl⁴	
R........	7,59	—	20,97	26,49	
R(Cl).....	7,4	—	6,97	6,61	(R_{Cl} calculé en retranchant R_{ion^+} central)
	NaCl	MgCl²	AlCl³	SiCl⁴	
R........	8,52	—	23,20	28,15	
R(Cl).....	8,0	—	7,68	7,01	

Dans chaque la série, la R. M. à attribuer à Cl diminue quand la charge de l'ion associé augmente ; la R. M. de Cl^2 gazeux est 11,64, donnant 5,82 pour celle de Cl ; Fajans admet que, dans chaque série, le caractère homopolaire de la combinaison s'accentue quand la R. M. diminue. Personne ne mettra en doute le caractère homopolaire de CCl^4 et, si on l'envisage comme formé de C^{++++} et de 4 ions Cl^- ; il n'est pas impossible que C^{++++} soit situé à la fois dans les 4 ions Cl^- (comme H^+ dans Cl^- de HCl), avec déformation importante des ions Cl^-. De là à déduire que, à la valeur de la R. M. doit *nécessairement* correspondre une constitution homopolaire de CCl^4, il y a un pas important que Fajans n'hésite pas à franchir pour montrer la valeur de son système ; à notre avis une certaine circonspection s'impose dans ce cas.

De même, nous avons signalé plus haut les variations de la R.M. de O^{--} dans la série des ions SiO^{3--} ... ClO^{4-} ; la R. M. diminue de 4,42 à 3,30 ; Fajans admet qu'on tend vers l'état non polaire ; or, dans la série des oxydes cristallisés GlO..BaO donnés également plus haut, GlO et MgO sont cristallisés et ce sont nettement des combinaisons ioniques ; dans ces deux oxydes, la R. M. de O est respectivement 3,28 et 4,53 c.-à-d. précisément les valeurs extrêmes de la série des ions complexes. La valeur 3,30 qui caractériserait un édifice covalent (ClO^{4-}) est exactement la même que celle que donne GlO, combinaison ionique. Le procédé ne nous semble donc pas d'une application générale pour décider si les liaisons entre atomes sont ou non du type homopolaire. En d'autres termes, dans les combinaisons chlorées ou oxygénées, entre les combinaisons du type polaire comme CsCl et CaO et celles du type covalent comme CCl^4 et CO^2, existent toute une série d'états intermédiaires ; mais il n'est pas possible de décider que SO^{4--} et ClO^{4-} ont une constitution non polaire, rien qu'au vu de leur R.M. Les travaux sur le spectre infra-rouge des sulfates (62) ont montré par ex. que les vibrations propres de SO^{4--} se déduisent de celle d'un ion central $S^{(6+)}$ et d'un tétraèdre de 4 ions O^{--}, ce qui contredirait l'assertion de Fajans.

4° *Formation de complexes.* — Dans la théorie de Kossel-Magnus, on admettait que l'énergie mise en jeu dans la formation du complexe était seulement l'énergie électrostatique correspondant à

(62) W. KOSSEL, *Naturwiss*, 1924, t. **12**, p. 703.

l'approche des ions rigides jusqu'au contact. Avec les ions déformables, l'énergie de déformation des ions doit intervenir pour une bonne part. A l'appui de cette supposition, signalons seulement : 1° que les cations déformants des métaux lourds forment facilement des complexes; 2° que les anions et molécules fixés par les complexes doivent renfermer des atomes ou ions déformables; c'est le cas par ex. pour la fixation de CN^-, NO^{2-}, NH^3. Rappelons que l'étude du pouvoir rotatoire m'a permis de montrer qu'une partie importante des anomalies en solution s'explique par la formation de complexes entre les borates, molybdates, etc., et les ions tartrique, malique, etc., dont nous rappelons plus haut quelques propriétés explicables par la déformation (63).

Conclusion.

Il n'est plus possible d'admettre que les ions conservent dans les combinaisons où ils entrent la même constitution qu'à l'état gazeux; leur influence réciproque se traduit par une polarisation qui stabilise en particulier les édifices électroniques des anions. Cette stabilisation amène une diminution de la R. M. de l'ion combiné ; elle produit aussi des variations systématiques dans d'autres propriétés physiques comme l'absorption et le pouvoir rotatoire. Dans une série de composés où le même ion est soumis à une déformation croissante, on est amené à prévoir l'existence de liaisons intermédiaires entre la liaison ionique idéale (hétéropolaire) et la liaison covalente (homopolaire).

(63) E. Darmois, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1927, t. 36, p. 64.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 JANVIER 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Assemblée générale.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

Mlle Violette BOSSUYT, MM. Raymond JOYEUX, Marcel BILLOT, Eugène DECAHRIÈRE, Henri HERLEMONT, Jacques LENOIR, Guy GRANDSAIGNES d'HAUTERIVE, Jacques ROUDNICK et P. Conant VOTER.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Jacques LANTUONY, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 104, avenue Daumesnil, Paris, 12e, présenté par MM. GUICHARD et CLAUSMANN.

MM. R. MEYER, usine de Saint-Fons; DAVIER, usine de Vitry; MM. CAUSTIER et GLOMOT, usines du Rhône, présentés par MM. DELÉPINE et GRILLET.

M. Pierre VIÈLES, chef de travaux à la Faculté des Sciences, 7, rue d'Alger, à Montpellier, présenté par MM. GODCHOT et RAYNAUD.

Le LABORATOIRE CENTRAL DES POUDRES, présenté par MM. E. BLAISE et R. MARQUIS.

M. Shinji SHONO, 22, Saiwaicho Taihoku, Formose, Japon, présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU;

M. Michel L. de BEAULIEU, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, Houbigant Inc., New-York City, 539 W. 45 th. Str., présenté par MM. S. SABETAY et J. BLÉGER.

Un pli cacheté (N° 544) a été déposé par M. Robert TRUFFAULT, le 5 janvier 1931.

Elections.

MM. PASCAL et DUBRISAY sont nommés vice-présidents pour 3 ans.

MM. MARQUIS, MAILHE, FREUNDLER, ETIENNE, BRETEAU, sont nommés membres du Conseil résidants, pour 3 ans.

MM. CUELLES, BOURION, FLUSIN, BLANCHETIÈRE, ASTRUC sont nommés membres du Conseil non résidants, pour 3 ans.

Sur quelques propriétés chimiques du polonium.

M. Marcel GUILLOT expose ce qui suit :

Le polonium, dernier terme radioactif de la descendance du radium, ne peut être obtenu en quantités pondérables. C'est donc

seulement en mesurant son rayonnement qu'on peut déce er sa présence et procéder à son dosage.

Pour cette raison, ses propriétés chimiques avaient jusqu'ici été entièrement déduites de son comportement électrochimique d'une part, et de ses réactions d'entraînement d'autre part. On savait dans quels cas il précipitait avec le bismuth. dans quels autres cas avec le tellure, et on le rapprochait tantôt de l'un de ces métaux, tantôt de l'autre. Enfin on manquait d'indications sur les valences à lui attribuer, la seule détermination qui avait été faite étant celle de v. Hevesy, qui, de la vitesse de diffusion des ions polonium en solution chlorhydrique décinormale, avait déduit, pour l'ion polonium, la valence II.

Pour échapper aux difficultés et aux incertitudes des réactions d'entraînement, j'ai tenté de constituer autour du polonium des complexes minéraux, avec l'espoir de pouvoir mettre en évidence leur isomorphisme avec des composés analogues d'autres métaux. J'ai choisi d'une part les complexes thiosulfocarbamiques qui ont été étudiés par M. Delépine, et qui ont l'avantage d'être des non-électrolytes, solubles dans le chloroforme, et y cristallisant bien. Le complexe de polonium obtenu semble isomorphe avec le composé correspondant de Co^{III}. D'autre part j'ai pu mettre en évidence, en milieu chlorhydrique concentré, l'existence d'un ion $[Po^{IV}Cl^{6}]^{=}$ dont le sel d'ammonium semble isomorphe avec les sels de Pb^{IV}, Te^{IV}, Pt^{IV}, Sn^{IV}.

Enfin l'étude, par centrifugation, de la précipitation de l'hydroxyde de polonium en milieu peu acide ou neutre, sans addition d'entraîneur, me conduit à rapprocher cet hydroxyde de l'acide tellureux $O{=}Te(OH)^2$ plutôt que de l'hydroxyde de bismuth.

Il en résulte que le polonium semble susceptible de fournir des composés en Po^{III} ou Po^{IV} suivant les conditions. En milieu chlorhydrique, sa valence normale serait IV, et la valence II de Hevesy serait celle de l'ion $O{=}Po^{IV}{}^{+}_{+}$, suivant l'hypothèse déjà formulée par F. Joliot.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Journal de Chimie Physique*.

SÉANCE DU 23 JANVIER 1931.

Présidence de M. Delépine, président.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Jacques Lanthony, R. Meyer, Davier, Caustier, Glomot, Pierre Vièles, Shinji Shono, Michel L. de Beaulieu, le Laboratoire central des Poudres.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Salomon Stern, Docteur en chimie, 62, avenue Jean-Jaurès,

à Mantes-sur-Seine, Seine-et-Oise, présenté par MM. Delépine et Fourneau.

M. Pierre Birolaud, Ingénieur chimiste E. P. C. I., 71, rue de Rome, Paris, 8e, présenté par MM. Dufraisse et Enderlin.

M. Jorge Ancizar-Sordo, Docteur ès sciences, Apartado 18 à Bogota, Colombie, présenté par MM. Gabriel Bertrand et Dhéré.

M. John Charles Withers, Shviley Institute, Didsbury, Manchester, Angleterre, présenté par MM. Delépine et Fourneau.

La Société a reçu le livre suivant : Dr. Jorge Ancizar-Sordo : « Kondensationen von Benzil-und Anisilsäure sowie von Xanthydrol mit Thiophen und Thionaphten. »

M. le Président fait part d'une invitation de M. le Président de la Royal Institution of Great Britain, à envoyer un délégué pour la célébration du Centenaire de la découverte de l'induction électromagnétique par Michael Faraday.

Recherches sur les phospho et les silicotungstates.

M. et Mme Ernest Kahane ont étudié *les phosphotungstates et les silicotungstates de quelques bases organiques*. Ils ont montré que ces corps cristallisent anhydres et qu'ils présentent une composition indépendante de leurs conditions de formation. Ceci permet d'utiliser la précipitation de ces corps à diverses fins analytiques.

L'existence de cette série de tungstates complexes *anhydres* paraît impossible à concilier avec les formules coordonnées par lesquelles Miolati, Rosenheim et Pauling ont tenté de représenter la structure des anions hétéropolytungstiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 32. — Ammoniates des sels d'acides oxygénés; par M. A. RACOUSINE.

(17.11.1930.)

1. *Introduction.*

On admet généralement que ce ne sont que les chlorures de quelques métaux qui peuvent former des composés avec de l'ammoniac de cristallisation.

J'ai indiqué jadis que le sulfate de cuivre est capable de former un composé, non seulement avec de l'eau, mais de même avec de

l'ammoniac de cristallisation (1). Celui-ci remplace l'eau dans le pentahydrate, mol. pour mol., en formant ainsi cinq ammoniates, tandis qu'il n'existe que trois hydrates de $CuSO^4$, avec 1,3 et $5H^2O$.

Selon les recherches de Latcbinow (2) le pentammoniate est beaucoup plus stable que le pentahydrate ce qui tient évidemment à l'affinité chimique de l'ammoniac pour l'acide sulfurique.

Cette stabilité se laisse démontrer par quelques faits cités dans le mémoire de Latchinow :

Le pentammoniate perd :	Le pentahydrate perd :
4,75 NH^3 à 320°	4,75 H^2O à 180°
0,25 NH^3 à 360°	0,25 H^2O à 200°

En tenant compte de ces remarquables qualités de l'ammoniate du sulfate de cuivre, préparé pour la première fois par H. Rose (3) et Berzélius (3) et puis par Mendelejew (4), il nous parut intéressant de rechercher s'il est possible de préparer des ammoniates analogues en partant d'autres sulfates ainsi que d'autres sels des acides oxygénés.

2. *Action de l'ammoniac sur les sulfates déshydratés.*

En faisant agir de l'ammoniac sec sur des sulfates déshydratés H. Rose a pu obtenir des composés avec de l'ammoniac de cristallisation (voir le tableau ci-contre).

Propriétés des sept ammoniates préparés : ils perdent l'ammoniac lorsqu'ils sont exposés à l'air et plus vite encore à chaud. L'eau les décompose en libérant l'oxyde ou l'hydroxyde du métal. Latchinow a constaté que l'eau est remplacée par l'ammoniac dans $CuSO^4.5H^2O$, mais que la réaction inverse n'a pas lieu. L'ammoniate de Ag^2SO^4 étant chauffé perd l'ammoniac, mais en même temps un peu de sulfite d'ammonium se sublime.

3. *Action de l'ammoniac sur les nitrates secs.*

Lorsque de l'ammoniac passe sur $AgNO^3$, il se produit un échauffement énergique suivi par la fusion du produit. Cet alliage contient d'après H. Rose (3) $6NH^3$. Il se dissout facilement dans l'eau et perd l'ammoniac à chaud. Mitscherlich jun. (5) a obtenu par voie humide un produit moins riche en NH^3.

L'ammoniac ne réagit point avec $NaNO^3$ et $Ba(NO^3)^2$ à sec.

4. *Action de l'ammoniac sur d'autres sels.*

Selon H. Rose (3) il ne se produit aucune réaction entre $Cu^3(PO^4)^2$ et $K^2Cr^2O^7$ d'une part et l'ammoniac de l'autre.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (4), t. **43**, p. 984-988.
(2) *Journ. phys. chim. Russe*, 1888, t. **20**, p. 585-586.
(3) *Pogg. An.*, 1830, t. **20**, p. 147-164.
(4) Mendelejew, *Les bases de la chimie*, 1882 (4e éd.), p. 1023.

Sulfates	Ammoniates obtenus	Teneur en NH^3 déterm. 0/0	Teneur en NH^3 théor. 0/0	Couleur	Mode de réaction	Remarques
$MnSO^4$	$MnSO^4.4NH^3$	43,68	45,10	Brun	Lentement et sans échauffement.	
$ZnSO^4$	$ZnSO^4.5NH^3$	53,37	51,22	Blanc	NH^3 est absorbé avec avidité et dégagement de chaleur.	
$MgSO^4$	— —	—	—	—	Ne réagit point.	
$CuSO^4$	$CuSO^4.5NH^3$	53,97	53,45	Bleu	NH^3 est absorbé avec avidité et dégagement de chaleur.	En sol. aqueuse on ne substitue que 4 aq. par NH^3 (Berzélius).
$NiSO^4$	$NiSO^4.6NH^3$	65 91	66,27	—	De même.	
$CoSO^4$	$CoSO^4.6NH^3$	66,48	66,36	Blanc avec nuance rougeâtre	Réaction énergique.	
$CdSO^4$	$CdSO^4.6NH^3$	48,69	49,56	Blanc	De même.	
Ag^2SO^4	$Ag^2SO^4.2NH^3$	11,32	10,99	—	Réaction lente, échauffement à peine perceptible.	En sol. aq. on obtient un composé avec $4NH^3$ (5).

(5) *Pogg. An.*, t. 9, p. 413; cit. de H. Rose.

Conclusion.

Nous voyons que H. Rose et d'autres ont étudié et décrit toute une série d'ammoniates (de sels à oxygène) qui correspondent tous aux hydrates de cristallisation excepté Ag^2SO^4 et $AgNO^3$. Il est remarquable qu'il n'existe pas l'analogie que l'on aurait droit de supposer, entre la composition de l'ammoniate et de l'hydrate de $CdSO^4$.

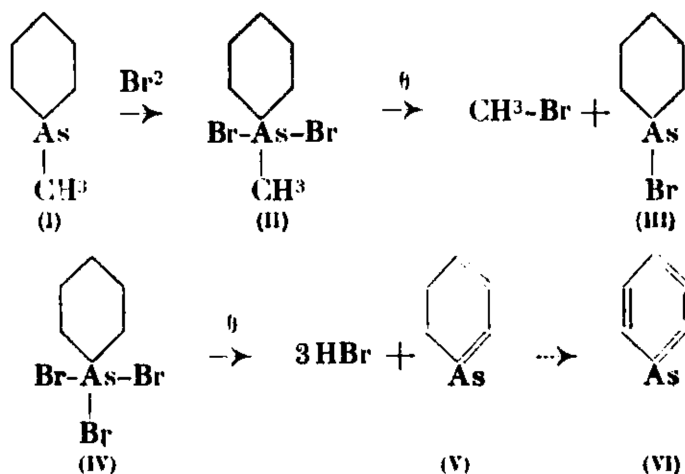
Ces composés qui représentent un grand intérêt, doivent être inclus dans les cours et manuels de chimie car ils ont été oubliés avec le temps.

N° 33. — Sur la bromuration de la méthyl-arsépidine. Existence d'un radical avec de l'arsenic tétravalent; par MM. Enrique V. ZAPPI et Helvecio DEGIORGI.

(18.11.1930.)

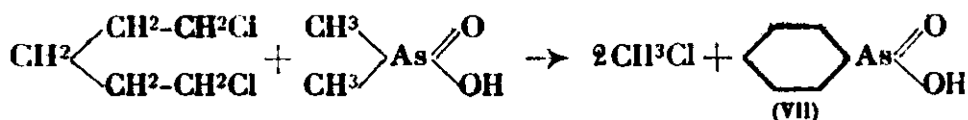
Il y a quelques années (1), dans mes premières investigations sur la méthyl-arsépidine (I) j'avais établi que, par bromuration, elle donnait lieu à la formation du dibromure (II) lequel, par perte de CH^3Br, passait à la bromo-arsépidine (III).

Tout récemment, avec le Dr Degiorgi, nous essayâmes de passer à la vraie pyridine arséniée, l'arsédine (VI), par une bromuration ultérieure de la bromo-arsépidine (III) qui la transformait en tribromure d'arsépidine (IV). La tentative de déshydrogénation de ce composé par perte de HBr n'a pas réussi dans le sens indiqué par le schéma (IV, V, VI) parce que la chaleur décompose le tribromure en $AsBr^3$ et un reste hydrocarboné.



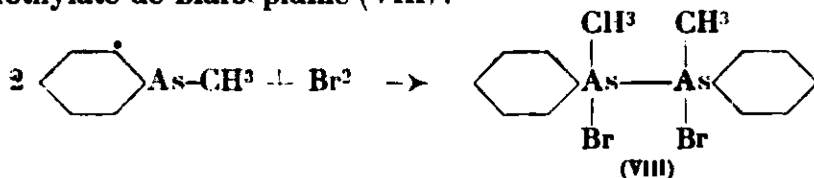
L'eau hydrolyse complètement le tribromure (IV) en formant du HBr et un acide cyclique arsinique, instable, l'acide cyclopentaméthylène-arsinique (VII) déjà indiqué par l'un de nous (2) comme se produisant pendant la réaction de l'acide cacodylique sur le dichloro-1.5-pentane.

(1) ZAPPI, *Bull. Soc. chim. de France*, 1916, t. 19, p. 151 et 290.
(2) ZAPPI, *Anales Sociedad Quimica Argentina*, 1920, t. 8, p. 61.



L'étude détaillée de la préparation du dibromure de Me-arsépidine (II) a montré que l'on n'arrive pas d'emblée à cette substance mais qu'il y a formation d'une phase intermédiaire, ayant échappé à l'observation dans mes premières investigations, et qui se montre intéressante parce qu'elle paraît se dissocier dans un radical de As tétravalent.

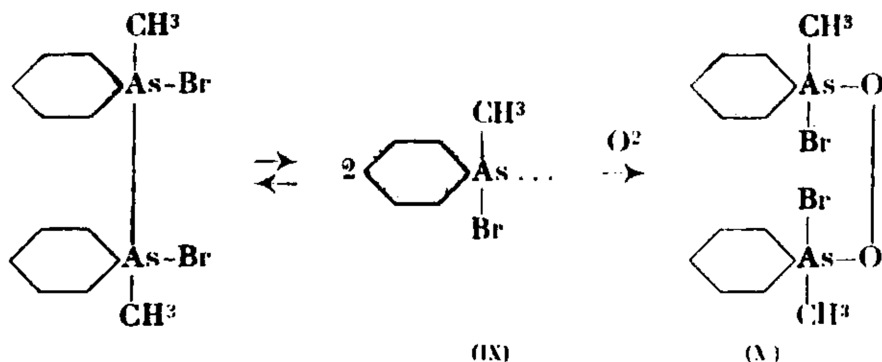
La bromuration de la Me-arsépidine (I) dégage de la chaleur et, si elle se réalise sans refroidissement, conduit tout de suite au dibromure (II). Au contraire, si l'opération est effectuée dans une solution de CCl^4 refroidie à 0°, on peut constater qu'elle se ralentit lorsque la proportion de Br ajouté arrive à 1 atome par mol. de Me-arsépidine et finit par s'arrêter complètement, en laissant cristalliser une substance blanche dont l'analyse répond à celle du dibromométhylate de biarsépidine (VIII) :



Si l'on sort la solution de la glace et laisse la température s'élever, on peut observer que les cristaux commencent à se dissoudre, en colorant en jaune le CCl^4. Cette solution est capable de se combiner avec un autre atome de Br en donnant le dibromure (II); d'absorber de l'oxygène de l'air en se décolorant, se troublant et finissant par déposer une poudre blanche dont la composition répond à celle du peroxyde de bromométhylate d'arsépidile (X).

Ces propriétés ont tant d'analogies avec celles observées dans d'autres composés renfermant une valence anormale que nous pouvons bien penser que, dans ce cas aussi, nous nous trouvons devant un phénomène de cette espèce.

Le dibromométhylate de biarsépidine serait-il capable de se dissocier dans le radical bromométhyl-arsépidyle (IX) contenant un As tétravalent dont l'affinité non satisfaite le porte à se combiner immédiatement avec les halogènes, l'oxygène de l'air, etc. :



Une telle supposition n'est pas sujette à objections du fait que le radical étudié ne contient pas des groupements phénylés ou aromatiques, parce qu'ils ne sont pas absolument indispensables pour faciliter la manifestation des valences anormales de certains éléments. En dehors des cas déjà connus dans la chimie minérale, tout récemment Paneth et Hofeditz (3) viennent d'isoler des radicaux alipbatiques le méthyle et l'éthyle, et bien des réactions anormales du réactif de Grignard sont expliquées en admettant sa dissociation dans :



$$CH^3MgI \rightleftarrows CH^3 \ldots + \ldots MgI$$

selon Gilman et Fothergill (4).

Jusqu'à présent il paraît ne pas y avoir d'observations sur des radicaux de l'arsenic tétravalent, tandis que, au cours de l'année dernière, Blicke et Smith (5) ont signalé l'existence de As bivalent dans les tétra-aryl-diarsyles.

Nous poursuivons notre recherche dans le but d'obtenir d'autres composés analogues.

Partie expérimentale.

Me-arsépidine (*I*). — La Me-arsépidine utilisée dans ce travail a été préparée par M. Degiorgi en suivant les indications données précédemment (1), en faisant réagir le magnésien du dichloro-1.5-pentane avec la dichlorométhylarsine.

Dibromométhylate de bi-arsépidine (*VIII*). — Dans une solution de : Me-arsépidine ($0^{mol},1$), $16^{gr},1$ dans le tétrachlorure de carbone, 100 cc. on verse une solution $2n$ de Br dans du CCl^4, en refroidissant et en maintenant la température aux environs de 0° avec de la glace.

Lorsqu'on a ajouté presque 50 cc. on peut observer que l'absorption du Br est plus lente et qu'elle paraît s'arrêter complètement quand le Br ajouté est de 1 atome pour 1 mol. de base arséniée. En même temps il y a précipitation d'une substance blanche, cristalline, très hygroscopique, soluble dans l'eau avec décomposition, et faiblement, lorsqu'on chauffe dans du CCl^4 ou du C^6H^6. Elle fond vers 60° avec décomposition complète, en jaunissant.

Le Br qu'elle contient est précipité complètement par NO^3Ag de la même manière que le fait un bromométhylate quelconque.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1775$ ont employé $7^{cc},45$ de NO^3Ag $n/10$. — Trouvé : Br 0/0, 33,5. — Calculé pour $C^{12}H^{26}As^2Br^2$: Br 0/0, 33,3.

Les résultats de la cryoscopie dans l'eau ne peuvent être pris en considération parce que la substance est complètement décomposée par ce liquide, en arrivant jusqu'à la précipitation de As^2O^3.

Les données de l'ébullioscopic dans du benzol sont aussi anor-

(3) Paneth et Hofeditz, *D. ch. G.*, 1929, t. 62, p. 1335.
(4) Gilman et Fothergill, *Am. chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 3149.
(5) Blicke et Smith, *Am. chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 2272.

maies, indication presque sûre d'une dissociation ou d'une décomposition.

Peroxyde de bromométhylate d'arsépidyle (*X*). — La solution antérieure, qui est faiblement colorée en jaune, se trouble par action de l'air en se décolorant et laissant déposer une poudre blanche soluble dans l'eau avec décomposition.

Elle ne possède pas de point de fusion net et se décompose autour de 110°.

Le brome qu'elle contient peut être précipité quantitativement par NO^3Ag.

Analyse. — Subst., 0gr,3426 ont donné 0gr,2530 de BrAg. — Trouvé : Br 0/0, 31,42. — Calculé pour $C^{12}H^{28}O^2Br^2As^2$: Br 0/0, 31,22.

Ainsi que pour le composé antérieurement décrit, la cryoscopie a donné des chiffres bas indiquant une dissociation et une décomposition.

Dibromure de Me-arsépidine (*II*). — Quand le flacon qui contient les substances nécessaires à la préparation du dibromométhylate de biarsépidine (VIII), dans les proportions indiquées plus haut, est retiré de la glace, on observe, lorsqu'il prend la température du laboratoire, que le précipité blanc du dibromométhylate commence à se dissoudre en colorant plus fortement la dissolution qui, alors, est capable de fixer de nouveau 50 cc. de Br.2*n*, avec élévation de température.

Dans ces conditions il se précipite une substance cristalline orangée, soluble dans l'eau et l'alcool et dont les propriétés correspondent à celles déjà décrites pour le dibromure de méthyl-arsépidine dans mes premiers mémoires (1).

Analyse. — Subst., 0gr,1798 dissous dans de l'alcool à 50 0/0, ont employé 11cc,2 de NO^3Ag n/10. — Trouvé : Br 0/0, 49,7. — Calculé pour $C^6H^{13}Br^2As$: Br 0/0, 49,96.

Cette même substance peut être obtenue directement, par l'action du Br sur la solution de Me-arsépidine dans du CCl^4, sans refroidir, ce qui détermine une élévation de température capable de faire bouillir le dissolvant. Pour obtenir le dibromure à l'état pur il faut que la température ne s'élève pas au-dessus de 40° afin d'éviter son dédoublement en CH^3Br et bromo-arsépidine (III).

Bromo-arsépidine (*III*). — Nous avons préparé cette substance de la façon indiquée antérieurement (1) en chauffant à 80-90°, dans un vide de 6-8 mm., le précipité rouge-orangé du dibromure (II). Celui-ci se décompose en dégageant du CH^3Br en se transformant en un liquide huileux, de couleur rouge, qui a les propriétés déjà décrites.

Analyse. — Subst., 0gr,3189 ont donné 0gr,2656 de BrAg. — Trouvé : Br 0/0, 35,44. — Calculé pour $C^5H^{10}BrAs$: Br 0/0, 35,52.

On peut obtenir également cette substance en concentrant par distillation la solution du dibromure (II) dans du CCl^4, jusqu'à petit volume. De cette manière elle reste en solution et peut servir à la préparation de la substance suivante.

Tribromure d'arsépidine (*IV*). — Pour l'obtenir on doit préparer d'abord une solution de bromo-arsépidine (III) en chauffant la solution du dibromure de méthyl-arsépidine (II) dans CCl^4 ainsi qu'il a été expliqué antérieurement.

Cette solution est additionnée de 2 atomes de Br dissous dans du CCl^4. La réaction se produit immédiatement et quand la solution est refroidie on observe la cristallisation d'un produit de condensation jaune, que l'on peut recristalliser dans du CCl^4 et sécher sur du Cl^2Ca et de la paraffine.

Le tribromure se présente en cristaux d'une couleur blanc jaunâtre, avec P. F. 102°.

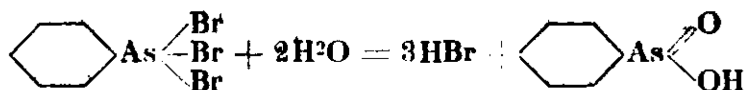
Une chaleur élevée le décompose avec formation d'un miroir arsénical et dégagement de gaz arséniés.

Il est soluble dans l'eau, ainsi que dans le CCl^4. La solution aqueuse possède une réaction fortement acide; elle est précipitée par NO^3Ag et réduite par le réactif de Bougault (acide hypophosphoreux et acide chlorhydrique) déjà à froid. Elle montre un comportement chimique différent de celui de l'arsépidine qui, on peut se le rappeler, était très stable envers les réactifs de réduction ainsi que d'oxydation et ne mettait son arsenic en liberté qu'après des traitements énergiques.

Ainsi le tribromure ne donne pas de chloroplatinate par action du chlorure de platine.

Analyse. — Subst., 0gr,2083 ont nécessité 16cc,1 NO^3Ag n/10. — Trouvé : Br 0/0, 61,8. — Calculé pour $C^5H^{10}Br^3As$: Br 0/0, 62,3.

Décomposition hydrolytique. — D'après les données de la cryoscopie on peut admettre une décomposition hydrolytique complète du tribromure en trois molécules de HBr et une d'acide cyclopentaméthylène-arsinique (VII) soit en un total de 7 « molécules » actives lorsque le HBr se trouve lui aussi complètement dissocié :



Cryoscopie. — Subst., 0gr,2015; eau 25 gr.; $\Delta = 0°,35$. — Trouvé poids moléculaire : 55,29. — Calculé pour $C^5H^{10}Br^3As$: 384,80. Le P. M. trouvé s'approche étroitement du 1/7 de la théorie. En effet : $55,29 \times 7 = 387,1$.

L'acide cyclopentaméthylène-arsinique n'a pu être isolé parce que sa solution se décompose pendant la concentration en précipitant du As^2O^3.

Décomposition thermique. — Le tribromure d'arsépidine chauffé tout seul ou dans une solution de CCl^4 ou xylène, se décompose, ne donnant pas du HBr, suivant le schéma (IV, V et VI), mais en laissant un résidu huileux, légèrement carbonisé, et constitué par du $AsBr^3$.

Si la décomposition est faite sans dissolution, on peut constater le dégagement de gaz combustibles hydrocarbonés.

La réaction a donc lieu avec décomposition complète de la molécule et jamais dans le sens des équations (V et VI), ce qui

dénote une très faible affinité de l'arsenic pour les doubles liaisons carbonées.

En ajoutant une plus grande quantité de Br, en proportion correspondant à un pentabromure d'arsépidine, on n'arrive à obtenir autre chose que du tribromure (IV) impur. Le pentabromure, qui correspondrait à une valence 7 de l'arsenic ne se forme pas ou doit être très peu stable.

Departamento de Quimica organica, Facultad de Quimica y Farmacia, La Plata, Argentina.

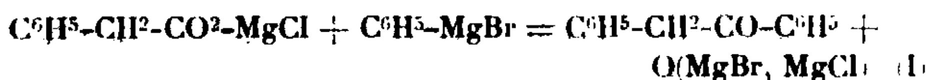
N° 34. — Sur une méthode de préparation de quelques acides triaryl-1-2-3-oxy-2-butanoïques; par MM. D. IVANOFF et A. SPASSOFF.

(24.11.1930.)

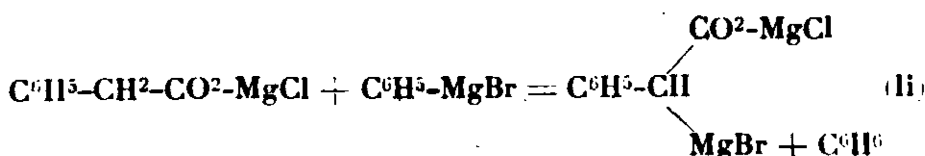
Dans une note précédente (1) nous avons vu que le phénylacétate chloromagnésien et le parachlorophénylacétate chloromagnésien réagissent avec les organomagnésiens aliphatiques, arylaliphatiques, hydroaromatiques et seulement quelques aromatiques en formant respectivement les complexes $C^6H^5.CH<^{CO^2MgCl}_{MgX}$ et $p.Cl.C^6H^4.CH<^{CO^2MgCl}_{MgX}$. Les derniers corps soumis à une carbonatation, suivie d'une hydrolyse, donnent les acides phénylmalonique et parachlorphénylmalonique. Néanmoins, d'autres réactifs de Grignard aromatiques se comportent vis-à-vis des mêmes carboxylates d'une manière particulière en produisant une condensation. Ces organomagnésiens sont : $C^6H^5.MgBr$, m-C^6H^4-(CH^3).MgBr, p-C^6H^4-(CH^3).MgBr et p-Br-C^6H^4.MgBr.

Les produits de la condensation, d'après leurs analyses, propriétés et synthèse, sont des acides oxybutanoïques triarylsubstitués. Le rendement de leur préparation est de 60 à 65 0/0 par rapport aux chlorures de benzyle. Par contre, l'orthochlorophénylacétate chloromagnésien ne donne pas lieu à pareilles condensations. De même le bromure de l'orthotolylmagnésien se comporte d'une manière différente des bromures magnésiens de méta et paratolyle (1).

Le mécanisme de la formation de ces acides par ex. avec C^6H^5.MgBr et $C^6H^5.CH^2.CO^2MgCl$ est le suivant :

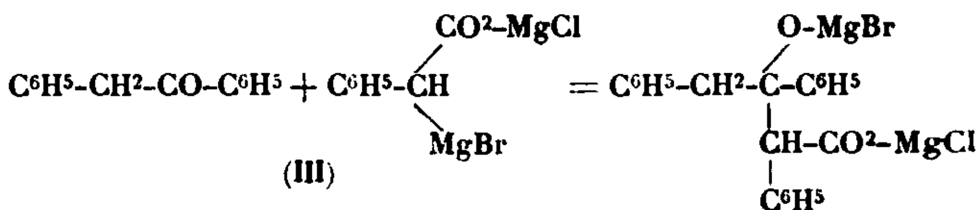


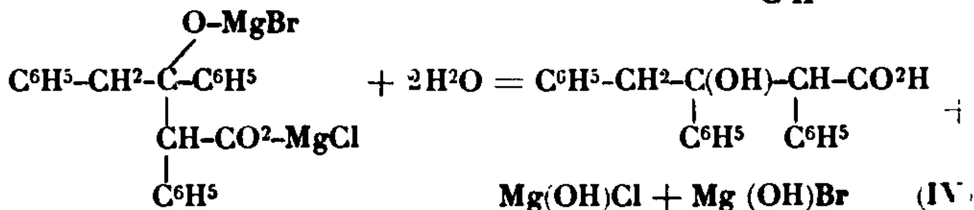
$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO^2\text{-}MgCl + C^6H^5\text{-}MgBr = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + O(MgBr, MgCl) \quad (I)$$



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO^2\text{-}MgCl + C^6H^5\text{-}MgBr = C^6H^5\text{-}CH<^{CO^2\text{-}MgCl}_{MgBr} + C^6H^6 \quad (II)$$

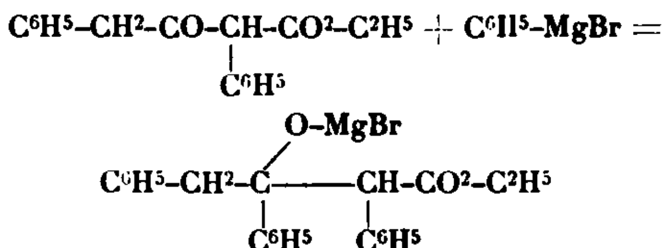
(1) *Bull. Soc. Chim.* 1931, t. 49, p. 19 et 371.





En faveur de ce mécanisme parlent tout d'abord les produits secondaires de cette réaction. Parmi ces produits on trouve le dibenzyle, le diphényle (resp. méta ou paraditotyle) et les alcools tertiaires correspondants. Ces derniers à la distillation sous pression ordinaire se déshydratent et donnent les hydrocarbures éthyléniques. Les alcools ne peuvent provenir que d'une formation postérieure des cétones d'après l'équation (I). D'autre part, si on soumet le mélange réactionnel à une carbonatation, il se forme 3-4 0/0 d'acides phénylmaloniques, ce qui prouve que la réaction (II) s'effectue aussi. Enfin la réaction d'après l'équation (III) est possible, comme il résulte de la synthèse de ces acides.

Pour la synthèse de ces acides, en particulier de l'acide 1-2-3-triphényl-2-oxybutanoïque, nous avons essayé tout d'abord la réaction entre le bromure de phénylmagnésium et le diphényl-α-γ-acétylacétate d'éthyle d'après l'équation :



Si on mélange ces corps, une réaction se produit, mais après hydrolyse on retrouve l'éther diphénylacétylacétique et du benzène. Cela prouve que l'éther réagit sous sa forme énolique.

Nous avons réussi à faire la dite synthèse en faisant réagir la désoxybenzoïne et le complexe $C^6H^5\text{-}CH<^{CO^2MgCl}_{MgBr}$. La réaction s'effectue d'après l'équation III. Le corps obtenu est identique à celui préparé par la condensation.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est le même que celui de la préparation des acides phénylmaloniques (2) avec cette différence qu'ici une carbona-

(2) *loc. cit.*

tation est inutile (3). Après addition du second magnésien (1,5/10mol. gr. pour 1/10 mol./gr. de carboxylate), on chauffe au réfrigérant ascendant environ 5 heures. Après extraction alcaline, la solution éthérée doit être très soigneusement lavée à l'eau afin d'extraire complètement le sel alcalin. La purification de l'acide se fait par cristallisation dans de l'alcool ou du benzène chauds.

a) *Essais avec* $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$.

Le bromure de phénylmagnésium a donné 202 gr. d'*acide triphényl-1-2-3-oxy-2-butanoïque* avec un rendement de 61 0/0. Ce corps cristallise dans l'alcool en petits cristaux blancs et fond à 176-177°. Il est difficilement soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène ; dans l'eau il est presque insoluble.

Analyse. — I. 0gr,1818 ont donné 0gr,5287 CO^2 et 0gr,0947 d'eau ce qui correspond à C 0/0, 79,31 et H 0/0 5,83. — Calculé : C 0/0, 79,50 et H 0/0 6,00. — II. 0gr,1644 ont donné 0gr,4782 CO^2 et 0gr,0894 d'eau ce qui correspond à C 0/0, 79,33 et H 0/0, 6,08.

Poids moléculaire. — 1. 0gr,5188 d'acide ont été neutralisés avec 15,80 cm³ KOH n/10 ; P. M. trouvé 334,4. — Calculé 332,1 ; II 0gr,3196 ont été neutralisés avec 9,52 cm³ KOH ; P. M. trouvé 334,9.

Le bromure de métatolylmagnésium a donné l'*acide diphényl-1-3-métatolyl-2-oxy-2-butanoïque* avec un bon rendement. Ce corps cristallise en petits cristaux soyeux et fond à 158-159°. Il est facilement soluble dans l'éther et l'alcool à chaud, difficilement dans l'alcool à froid et le benzène ; dans l'eau il est presque insoluble.

Analyse. — 0gr,1486 ont donné 0gr4304 : CO^2 et 0gr,0817 d'eau, ce qui correspond à C 0/0, 79,24 et H 0/0, 6,37. — Calculé : C 0/0, 79,82 et H 0/0, 6,30.

Avec le *bromure de paratolylmagnésium*, *l'acide diphényl-1-3-paratolyl-2-oxy-2-butanoïque* a été obtenu avec un rendement de 62,5 0/0

Purifié dans l'alcool à chaud, il cristallise en petites aiguilles brillantes et fond à 169-170°. Cet acide se comporte vis-à-vis des solvants comme le précédent.

Analyse. — 0gr,1704 ont donné 0gr,4973 CO^2 et 0gr,0960 d'eau ce qui correspond à C 0/0, 79,59 et H 0/0, 6,30. — Calculé : C 0/0, 79,80 et 6,30 0/0 H.

Poids moléculaire. — 0gr,2839 de substance neutralise 10,80 cm³ KOH n/10 ; P. M. trouvé 344, calculé 346.

Indice d'hydrogène par la méthode de Zéréwitinoff (4). 0gr,3509 de substance ont donné, à 715 mm. et 19°, 53,3 cm³ de gaz ce qui correspond à 2OH, calculé 2 (l'un du groupe carboxylique).

b) *Essais avec* $p\text{-}Cl\text{-}C^6H^4\text{-}CH{<}{}^{CO^2.MgCl}_{MgX}$.

Le carboxylate préparé à partir de 1/10 mol./gr. de $p\text{-}C^6H^4\text{-}(Cl).CH^2.Cl$ a donné avec 2/10 mol./gr. de *bromure de phénylmagné-*

(3) D'ailleurs le gaz carbonique n'est pas absorbé, à part celui qui se dissout dans l'éther. Toutefois, après carbonatation on trouve des traces d'acide phénylmalonique.

(4) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2023.

sium 10 gr. de l'*acide diparachlorphényl-1.3-parabromphényl-2-oxy-2-butanoïque*, soit avec un rendement de 49,8 0/0. Il cristallise dans l'alcool à chaud sous forme de beaux cristaux blancs et fond à 182°,5-183°,5. Ce corps est peu soluble dans l'alcool et le benzène à chaud.

Poids moléculaire. — 0gr,8943 d'acide ont été neutralisés avec 14cm³,86 KOH *n*/10. — P. M. trouvé : 398. — Calculé : 401.

De la solution éthérée on a isolé 8gr,5 d'un corps qui est difficilement soluble dans l'alcool à chaud et qui cristallise dans ce solvant sous forme de lamelles brillantes. Il fond de 135-137° (*).

Le bromure de métatolylmagnésium a donné 13gr,4 de l'*acide diparachlorphényl-1.3-métatolyl-2-oxy-2-butanoïque*, soit avec un rendement de 64,5 0/0. Cet acide cristallise dans le benzène à chaud en cristaux blancs et fond à 157-158°. Il est facilement soluble dans l'alcool à chaud et plus difficilement dans le benzène.

Poids moléculaire. — 0gr,8376 d'acide ont été neutralisés avec 20cm³,13 KOH *n*/10. — P. M. trouvé : 414,3. — Calculé : 415,4.

Avec *le bromure de paratolylmagnésium l'acide diparachlorphényl-1-3-paratolyl-2-oxy-2-butanoïque* a été obtenu avec un rendement de 63,5 0/0 (13gr,2).

Purifié dans le benzène à chaud, il cristallise sous forme de petits cristaux blancs et fond à 175-176°. Cet acide se comporte vis-à-vis des solvants comme le précédent.

Poids moléculaire. — 0gr,8058 d'acide ont été neutralisés avec 19cm³,25 KOH *n*/10. — P. M. trouvé : 412,4. — Calculé : 415,4.

Le bromure de parabromphénylmagnésium a donné l'*acide diparachlorphényl-1.3-parabromphényl-2-oxy-2-butanoïque* avec un bon rendement. Cet acide est plus facilement soluble dans l'alcool à chaud que l'acide correspondant préparé à partir de $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$.

Purifié dans ce dernier solvant, il donne des cristaux blancs et fond à 181-182°.

Poids moléculaire. — 0gr,5804 ont été neutralisés avec 12 cm³ KOH *n*/10. — P. M. trouvé : 476. — Calculé : 480.

Synthèse de l'acide triphényl-1-2-3-oxy-2-butanoïque.

Cette synthèse a été réalisée à partir de la désoxybenzoïne et du complexe $C^6H^5.CH{<}{}^{CO^2.MgCl}_{MgX}$. La désoxybenzoïne elle-même a été obtenue par la méthode de Friedel-Crafts à partir du chlorure de phénylacétyle et du benzène (5). La désoxybenzoïne (14gr,8) en solution éthérée a été ajoutée dans le ballon contenant le complexe préparé à partir de 9gr,65 de C^6H^5-$CH^2.Cl$ et le mélange a été

(*) Ce corps, qui est probablement l'alcool tertiaire correspondant, se fait en proportions considérables, puisque dans cet essai $C^6H^5.MgBr$ a été employé en grand excès.

(5) Graebe et Bungener, *D. ch. G.*, 1879, t. **12**, p. 1079.

chauffé 3 heures. Nous avons obtenu 14gr,2 d'acide sous forme de petits cristaux blancs fondant à 176-177°. Un mélange avec le même corps préparé par condensation n'a pas donné d'abaissement du point de fusion.

Analyse. — 0gr,1235 ont donné 0gr,3586; CO^2 et 0gr,0676 d'eau ce qui correspond à C 0/0, 79,22 et H 0/0, 6,13. — Calculé : C 0/0, 79,5 et H 0/0, 6,00.

Résumé.

Le phénylacétate chloromagnésien, $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$ et le parachlorophénylacétate chloromagnésien, p-$Cl.C^6H^4.CH^2.CO^2.MgCl$ se condensent sous l'action de $C^6H^5.MgBr$, m-$C^6H^4.(CH^3).MgBr$, p-$C^6H^4(CH^3).MgBr$ et p-$C^6H^4.(Br).MgBr$ et donnent naissance avec de bons rendements aux acides triarylsubstitués oxybutanoïques correspondants.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Sofia.)

N° 35. — Condensation des phénylacétate et parachlorphénylacétate d'éthyle au moyen des halogénures d'isopropyl-magnésium; par MM. D. IVANOFF et A. SPASSOFF.

(24.11.1930.)

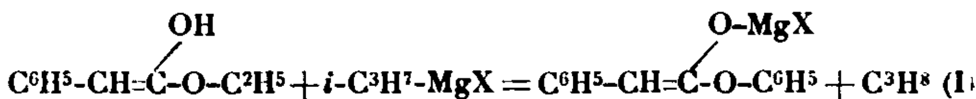
Après avoir essayé l'action des réactifs de Grignard sur quelques phénylacétates chloromagnésiens (1), il était naturel de voir comment se comportent ces corps vis-à-vis des éther-sels correspondants. M. Klagés a déjà montré (2) que $CH^3.MgI$ et $C^2H^5.MgI$ réagissent normalement sur l'éther phénylacétique et de cette façon il a préparé les alcools tertiaires correspondants avec de bons rendements.

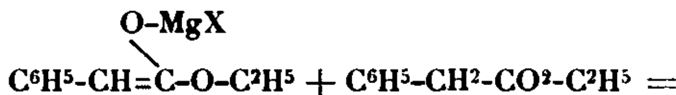
Par contre, les halogénures d'isopropyl magnésium ne nous ont pas donné avec ses éthers les alcools cherchés et non plus les complexes semblables à ceux qu'ils donnent avec les sels magnésiens, mais des produits de condensation (3). Les produits obtenus ont été identifiés avec les éthers diphényl-α-γ-acétylacétiques. Leur rendement est presque quantitatif. Les autres dérivés organomagnésiens que nous avons essayé, savoir $CH^3.MgI$, $C^2H^5.MgBr$ n-$C^3H^7.MgCl$, n-$C^4H^9.MgBr$ et $C^6H^5.MgBr$ ont réagi normalement, à part $C^2H^5.MgBr$ qui a donné un peu d'éther phénylacétique. Il faut donc supposer que l'action spécifique des halogénures d'isopropyle provient de leur pouvoir énolisant, comme ils se comportent par exemple, vis-à-vis du camphre (4) et de la pulégone (5). Dans

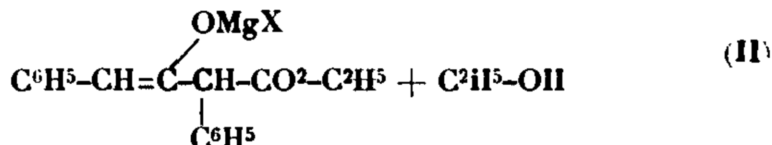
(1) *Bull. Soc. Chim.* 1931, t. 49, p. 19 et 371.
(2) *D. ch. G.*, t. 37, 1904, p. 1723.
(3) La même condensation sur le phénylacétate d'éthyle a été observée, peut-être en même temps que nous, par MM. J. B. Conant et A. H. Blatt, *Am. chem. Journ.*, 1929, t. 51, p. 1227, mais nous n'avons pu publier ce fait avant la soutenance de la thèse de M. Spassoff, Sofia, juin 1930.
(4) Mme Bredt-Savelsberg, *Journ. f. pr. chem.*, 1924, t. 107, p. 65.
(5) Grignard et Savard, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1573.

ce cas il se dégage du propane dont la quantité est équivalente à la quantité de l'éther-sel.

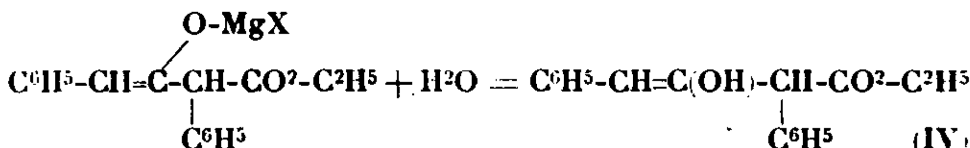
Le mécanisme de la condensation pourrait être le suivant :











En faveur de l'équation II on peut citer le fait que le mélange réactionnel, avant l'hydrolyse, additionne du brome.

Le mode opératoire est le suivant : dans un ballon coutenant 0,15 mol. gr. i-C^3H^7.MgX et muni d'un réfrigérant ascendant, on verse par petites portions 0,1 mol. gr. d'éther phénylacétique en solution éthérée. Il se dégage aussitôt du propane et se forme un précipité jaunâtre, puis on chauffe 2-3 heures. Après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage et distillation du solvant, on laisse le résidu à la cristallisation.

Un essai avec le phénylacétate d'éthyle nous a donné 25 gr. de *γ-diphényl-α-γ-acétylacétate d'éthyle*. Purifié dans l'alcool, il cristallise en fines aiguilles et fond à 78-78°5.

Analyse. — I. 0gr,2481 ont donné 0gr,6805 CO^2 et 0gr,1360 d'eau correspond à 76,66 0/0 C et 6,29 0/0 H, calculé C 0/0, 76,59 et H 0/0, 6,38. — II. 0gr,2505 ont donné 0gr,7021 CO^2 et 0gr,1428 d'eau, ce qui correspond à 76,44 0/0 C et 6,38 0/0 H.

Para-chlordiphényl-α-γ-acétylacétate d'éthyle. Cet éther n'a pu être préparé par condensation du para chlorphénylacétate d'éthyle avec l'éthylate de sodium (6). L'auteur n'a pas même observé la formation de traces de ce corps et explique ce fait par la forte acidité des atomes d'hydrogène du groupe méthylénique, exaltés par le chlore, qui détruisent l'alcoolate.

Nous avons préparé cet éther à partir de l'acide para-chlorphénylacétique, lui-même obtenu avec un rendement de 74 0/0 d'après

(6) MEHNER. *Journ. f. pr. chem.*, 1900, t. 62, p. 554.

la méthode de Grignard (7) en effectuant la carbonatation à 0° (8). Le rendement de l'éther acétylacétique est 93 0/0. Purifié dans l'alcool il forme des cristaux blancs qui fondent à 119-120°.

Analyse. — 0gr,1948 ont donné 0gr,4428 CO^2 et 0gr,0791 d'eau, ce qui correspond à 61,88 0/0 C et 4,54 0/0 H; calculé C 0/0 61,53 et H 0/0, 4,59.

Dosage du chlore par la méthode de Liebig. — I. 0gr,2250 ont donné 0gr,1905 AgCl, ce qui correspond à 20,94 0/0 Cl, calculé 20,23 0/0. — II. 0gr,2134 ont donné 0gr,1815 ce qui correspond à 21,04 0/0.

Résumé.

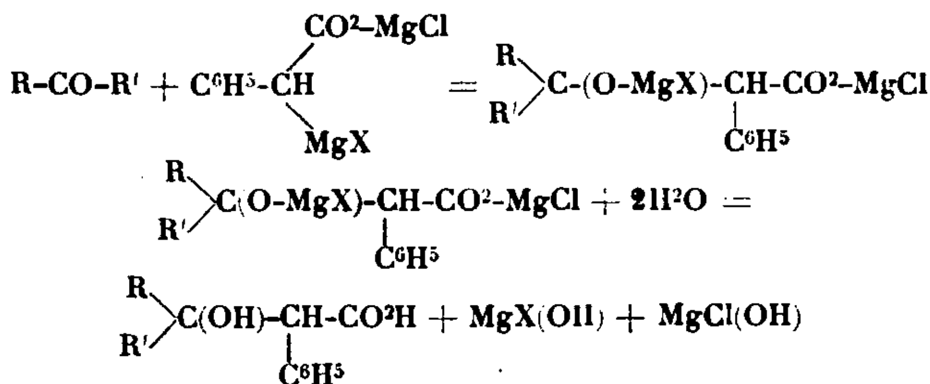
Le phénylacétate d'éthyle et le parachlorphénylacétate d'éthyle se condensent quantitativement sous l'action des halogénures d'isopropylmagnésium en diphényl-α-γ-acétylacétates d'éthyle correspondants.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Sofia.)

N° 36. — Sur une méthode de préparation des acides phényl-1-(dialcoyl, diaryl ou alcoylaryl)-2.2-oxy-2-propanoïques; par MM. D. IVANOFF et A. SPASSOFF.

(24.11.1930.)

Dans une précédente note (1) nous avons exposé une méthode pour la préparation de quelques acides triaryl-1.2.3-oxy-2-butanoïques. Nous avons de même montré que la synthèse de ces acides peut se faire à partir des désoxybenzoïnes correspondantes et le complexe $C^6H^5.CH<^{CO^2.MgCl}_{MgX}$. Si on applique cette dernière réaction à différentes cétones on peut préparer d'une manière générale les acides phényl-1, diaryl, dialcoyl ou alcoylaryl-2-2-oxy-2-propanoïques, d'après les équations :



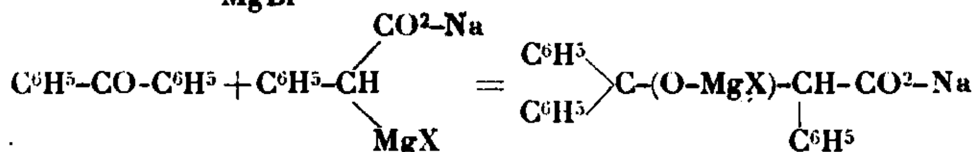
Le rendement en ces acides est très bon, il est presque quantita-

(7) *Ann. de chim.*, 1901, t. 3, p. 454.
(8) D. Ivanoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 287.
(1) Ce *Bull.*, p. 371.

tif par rapport au complexe et atteint dans quelques cas 85 0/0 par rapport à la cétone.

Cette réaction a été appliquée sur les cétones suivantes : dipropyl-cétone normale, acétophénone, dibenzylcétone, benzophénone et cyclobexanone (2).

Un des acides préparé par cette réaction l'ac. triphényl-1.2.2-oxy-2-propanoïque a été aussi obtenu avec de très bons rendements à partir de $C^6H^5\text{-}CH\langle^{CO^2\text{-}Na}_{MgBr}$ et la benzophénone, d'après l'équation :



$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + C^6H^5\text{-}CH\langle^{CO^2\text{-}Na}_{MgX} = \frac{C^6H^5}{C^6H^5}\rangle C\text{-}(O\text{-}MgX)\text{-}CH(C^6H^5)\text{-}CO^2\text{-}Na$$

Le dernier complexe donne à l'hydrolyse l'acide ci-dessus.

Le mode opératoire est le même que celui suivi pour la synthèse de l'acide triphényl-1.2.3-oxy-2-butanoïque (1). Après addition de la cétone, le mélange est chauffé de 4-5 heures. Si le contenu du ballon se prend en masse, il est brassé pendant la période du chauffage une ou deux fois au moyen d'un fil métallique. Comme ces acides sont peu solubles dans l'éther, ce dernier est chassé de la solution aqueuse des sels alcalins et ils sont précipités par un acide minéral et filtrés. Nous avons opéré dans tous les cas sur 1/10 mol./gr. de $C^6H^5.CH^2.Cl$ et 1/10 mol./gr. de cétone.

Le complexe $C^6H^5.CH\langle^{CO^2.Na}_{MgX}$ s'obtient très facilement en partant du phénylacétate de sodium et de l'iso-C^3H^7.MgBr(Cl) ou C^2H^5.MgBr. Le phénylacétate de sodium lui-même est préparé dans un ballon à large col où est introduite une solution alcoolique de l'acide phénylacétique qui est neutralisée en présence de phénolphtaléine avec une solution alcoolique de soude (ou potasse). L'alcool est récupéré par distillation, le sel est sorti du ballon et l'évaporation de l'alcool est terminée au B.-M. et définitivement dans l'étuve à 110-120°. Pour obtenir le complexe, le phénylacétate de sodium broyé en poudre et sec est mis dans un ballon où on le couvre avec de l'éther anhydre, puis on ajoute le réactif de Grignard. Aussitôt commence une réaction qui avec iso-C^3H^7.MgBr(Cl) est très vive et le phénylacétate de sodium, insoluble dans l'éther, disparaît progressivement. Une fois le dégagement gazeux fini, on ajoute peu à peu la solution éthérée de la benzophénone et on observe l'apparition d'une coloration rose et la formation d'un précipité jaunâtre. Puis on chauffe au réfrigérant ascendant 4-5 heures.

Même le complexe peut se préparer simultanément avec le magnésien en faisant tomber l'halogénure d'hydrocarbure dans le ballon, contenant le magnésium et le phénylacétate de sodium.

La dipropylcétone-normale a donné 22 gr., soit avec un rendement

(2) Actuellement nous appliquons cette réaction sur des aldéhydes, éthers-sels, etc.

(3) *loc. cit.*

de 88 0/0, l'*acide phényl-1- n-propyl-2- oxy-2-hexanoïque*. Cet acide dans l'alcool à chaud cristallise en fines aiguilles et fond à 171°.

Analyse. — $0^{gr},1091$ ont donné $0^{gr},2879$ CO^2 et $0^{gr},0857$ d'eau, ce qui correspond à 71,97 0/0 C et 8,79 0/0 H, calculé 72,0 0/0 C et 8,80 0/0 H.

L'acétophénone a donné naissance à l'*acide diphényl-1.3-méthyl-2-oxy-2-butanoïque* avec un bon rendement. Il fond à 182-183° avec décomposition partielle et a la forme cristalline et la solubilité de l'acide ci-dessus.

Analyse. — $0^{gr},1243$ ont donné $0^{gr},3420$ CO^2 et $0^{gr},0692$ d'eau, ce qui correspond à 74,84 0/0 C et 6,21 0/0 H, calculé 75,0 0/0 C et 6,20 0/0 H.

La dibenzylcétone a donné avec un bon rendement l'*acide diphényl-1.3-benzyl-2-oxy-2-butanoïque* qui cristallise dans l'alcool à chaud sous forme de petites aiguilles brillantes et fond à 183-184°.

Analyse. — $0^{gr},2343$ ont donné $0^{gr},6839$ CO^2 et $0^{gr},1320$ d'eau, ce qui correspond à 79,61 0/0 C et 6,31 0/0 H; calculé 79,80 0/0 C et 6,30 0/0 H.

La benzophénone a donné naissance avec un bon rendement à l'*acide triphényl-1.2.2-oxy-2-propanoïque* qui cristallise dans l'alcool à chaud sous forme d'aiguilles blanches et fond à 186-187°.

Analyse. — I. $0^{gr},1162$ ont donné $0^{gr},3378$ CO^2 et $0^{gr},0584$ d'eau, ce qui correspond à 79,28 0/0 C et 5,62 0/0 H; calculé 79,30 0/0 C et 5,60 0/0 H. — II. $0^{gr},1124$ ont donné $0^{gr},3270$ CO^2 et $0^{gr},0582$ d'eau, ce qui correspond à 79,34 0/0 C et 5,79 0/0 H.

Le même acide, préparé à partir de $C^6H^5.CH^2.CO^2.Na$ et i-$C^3H^7.MgCl$, a été obtenu avec un rendement de plus de 60 0/0. L'acide brut précipité de la solution alcaline avec point de fusion 177-8° pesait 19 gr., corr. à un rendement de 60 0/0. Du filtrat a été extrait avec de l'éther $3^{gr},6$ d'acide qui se ramollit légèrement vers 50° et fond définitivement à 173-4°, donc contient de l'acide phénylacétique. Parmi les produits secondaires nous avons trouvé $1^{gr},2$ de diphénylcarbinol, provenant d'une réduction de la benzophénone.

La cyclohexanone a donné 18 gr., soit avec un rendement de 80 0/0, l'*acide phényl-1-(oxy-1-cyclohexyl)-1-acétique*, qui a été purifié dans une solution hydroalcoolique à chaud; après refroidissement une partie surnage sous forme d'huile qui se solidifie bientôt. L'acide n'a pas un aspect cristallin et fond à 135°.

Analyse. — $0^{gr},1137$ ont donné $0^{gr},2994$ CO^2 et $0^{gr},0786$ d'eau, ce qui correspond à 71,82 0/0 C et 7,74 0/0 H, calculé 71,80 0/0 C et 7,70 0/0 H.

Résumé.

Les cétones réagissent avec le complexe $C^6H^5.CH<{CO^2.MgCl \atop MgX}$ et donnent avec de très bons rendements des acides phényl-1-dialcoyl, diaryl ou alcoylaryl-2.2-oxy-2-propanoïques.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Sofia.)

N° 37. — Contribution à l'étude des sols (8° note) : De la potasse assimilable; par J. CLARENS et H. MARGULIS.

(2.12.1930.)

Les méthodes de détermination de la potasse assimilable sont très nombreuses. Les travaux faits pour la vérification expérimentale de ces méthodes sont innombrables. Il est inutile d'essayer de les passer en revue. On trouve, d'ailleurs, dans tous les périodiques, de nombreux articles critiques sur ce sujet. La conclusion en est, uniformément, qu'aucune des méthodes n'est satisfaisante. On doit en déduire que certainement le problème est mal posé.

La chose est évidente pour certaines de ces méthodes, la méthode de Mitscheriich, par exemple. Les phénomènes qui interviennent dans la fixation et la mobilisation des différentes substances dans le sol sont essentiellement discontinus. On ne peut donc les traduire par une équation différentielle. Il est regrettable que depuis de longues années de nombreux chercheurs aient perdu leur temps à la vérification d'une formule dont le point de départ est visiblement erroné.

Le principal objet de cet article est de fournir une contribution à l'énoncé de ce problème.

Certains considèrent le K déplaçable comme K assimilable. C'est la définition la plus récente et, au fond, la seule précise, mais elle est incomplète. Tout le K déplaçable n'est pas également assimilable.

Lorsqu'on traite un échantillon d'un sol par de l'eau, la solution obtenue a une certaine concentration en K qui se reproduit un certain nombre de fois au moins, lorsqu'on renouvelle l'eau en contact avec l'échantillon. Ceci semble largement établi depuis longtemps.

Traitons des échantillons de même poids d'un sol, chaque fois par un même volume de solutions acides de concentrations très lentement croissantes, et comparons les teneurs en K des diverses solutions obtenues, dans l'ordre d'acidité initiale. Nous constatons que ces teneurs augmentent d'abord très rapidement de l'une à l'autre des solutions, puis deviennent constantes; après quoi elles augmentent de nouveau brusquement pour de nouveau devenir constantes malgré l'augmentation de la concentration en acide.

La solubilisation du K se fait donc par échelons, en escalier en quelque sorte, et ceci vérifie une fois de plus la discontinuité dont il a été parlé plus haut.

Voici deux exemples de détermination. Pour des raisons de commodité expérimentale, on a déterminé non pas le K, mais l'ensemble des métaux alcalins, ce qui, évidemment, ne modifie en rien les conclusions relatives au K seul. La méthode suivie est la méthode classique de séparation des bases alcalines d'avec les hydroxydes des métaux lourds.

On traite 50 gr. de sol par 500 cc. d'une solution chlorhydrique dont le titre sera précisé plus loin. On laisse en contact pendant 24 heures avec 6 heures d'agitation continue. 350 cc. de la solution

filtrée sont évaporés au bain-marie à siccité, le résidu traité à plusieurs reprises par quelques ce. de HCl, évaporé chaque fois à siccité et enfin repris par l'eau. On filtre. La solution obtenue est traitée par $Ba(OH)^2$ en assez grand excès et évaporée à siccité, toujours au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau et filtré. La solution filtrée est traitée par un excès de $CO^3(NH^4)^2$ et quelques gouttes de NH^4OH, bouillie 5 minutes, refroidie et filtrée sur filtre serré d'amiante à la trompe. La solution obtenue est évaporée à siccité puis calcinée sur une lampe à alcool. On reprend par l'eau, on filtre encore sur amiante, on additionne la solution de quelques gouttes de HCl et on évapore à siccité. On reprend par l'eau et on dose dans la solution obtenue le chlore par la méthode de Volhard, en utilisant des solutions centinormales. Les résultats obtenus (Cl de l'ensemble KCl + NaCl) correspondent à 35 gr. de terre et sont exprimés en cc. de liqueur décinormale. Il serait théoriquement possible d'évaluer séparément la partie KCl et la partie NaCl. Il suffirait de peser l'ensemble des chlorures. Mais leur masse est toujours très petite; la moindre erreur dans la dessiccation conduirait à des erreurs considérables dans l'évaluation de la proportion de K et de Na. Nous ne donnerons donc que les résultats relatifs à l'ensemble K + Na.

Nous définirons les terres par l'intervalle AB dont la signification a été donnée dans une note précédente sur le même sujet (*Bull. de la Soc. Chim.*, 4e série, 1930, t. **45**, p. 104). Le lecteur voudra bien s'y reporter. AB exprime, en cc. de liqueur alcaline $n/10$ nécessaires pour les saturer, les fonctions acides dont les sels de Ba sont insolubles. AB se subdivise en 2 intervalles : OA, fonctions acides actuellement saturées par les bases déplaçables; OB, fonctions acides libres.

Voici, entre autres, 2 exemples :

Premier exemple : Terre non calcaire pour laquelle AB = 2,7; OA = 1,35 dont 0,25 correspondant à Al^2O^3; OB = 1,35.

Quatre échantillons, de 50 gr. chacun, de cette terre sont traités, respectivement, le premier par 486 cc. d'eau et 14 cc. de HCl n/10; le deuxième par 472cc,5 d'eau et 27cc,5 de HCl $n/10$; le troisième par 458cc,0 d'eau et 42 cc. de HCl $n/10$; et le quatrième par 445 cc. d'eau et 55 cc. de HCl $n/10$.

On remarquera que, par gramme de terre, il y a dans le premier échantillon 0cc,28 de HCl $n/10$, c'est-à-dire sensiblement le quart, dans le deuxième la moitié, dans le troisième les trois quarts et dans le quatrième la totalité de la quantité d'acide juste nécessaire pour le déplacement de la totalité des bases déplaçables autres que Al^2O^3 (OA — 0,25 = 1,1).

Sur 350 cc. de chaque solution correspondant à 35 gr. de terre, on trouve, toujours en cc. de solution $n/10$, pour le premier échantillon 1cc,015; pour le second 1cc,015, pour le troisième 1cc,46, pour le quatrième 1cc,36, pour l'ensemble de KCl + NaCl.

Deuxième exemple : Terre calcaire (3 gr. de CO^3Ca pour 100 de terre); OA = 1,15; OB = 1,0.

Même mode opératoire. Les concentrations des liqueurs d'attaque des échantillons sont calculées de telle façon que, dans le premier

il y ait 0cc,25 de HCl $n/10$; dans le deuxième 0cc,5; dans le troisième 0cc,75; dans le quatrième 1cc,0 de solution chlorhydrique $n/10$ par gramme de terre. Il est évident que dans le cas de cette terre calcaire le déplacement de K et Na se fait par l'ion Ca et non par l'ion H.

Sur 350 cc. on trouve dans le premier échantillon, toujours avec le même mode d'évaluation, pour l'ensemble de K + Na, 0cc,78; dans le deuxième 0cc,75; dans le troisième 0cc,65 et dans le quatrième 0cc,96 en cc. de liqueur $n/10$.

Il est donc bien net que la dissolution des bases alcalines se fait par échelons. On passe par sauts brusques de l'un à l'autre et ils ont une étendue variable.

Dans le K déplaçable il est naturel de faire une distinction entre le K des divers échelons puisque celui du premier est plus facilement mobilisable que celui des suivants et sera, par conséquent, plus facilement utilisable par les plantes. Son évaluation est d'ailleurs nette puisqu'il y a une solution de continuité marquée entre un échelon et l'échelon suivant.

On s'est surtout appliqué jusqu'à présent à donner un chiffre pour définir le minimum d'une substance indispensable aux plantes. *A priori* cela n'est pas logique, car les différentes plantes et, dans une même espèce, les différents individus, n'exploitent pas le sol de la même façon et ne peuvent utiliser, par suite, la même fraction des ressources du sol. Il faut renoncer aux résultats trop généraux, certainement commodes mais sans valeur.

Chaque sol constitue un individu très difficilement comparable à un autre et nécessite une interprétation très spéciale pour la détermination de ses besoins. Une première condition est donc une analyse de ce sol, qui ne présente d'ailleurs pas une complication bien grande. Les renseignements que nous avons notés plus haut sont à peu près suffisants et n'exigent pour leur obtention que des manipulations extrêmement simples.

On ne peut envisager la multiplicité infinie des cas qui peuvent se présenter. Nous ne pouvons que donner des exemples d'interprétation de cas particuliers qui ne dispenseront certainement pas d'essais culturaux, mais leur donneront une direction rationnelle et permettront d'en tirer des enseignements profitables.

Prenons le premier exemple donné plus haut. Terre non calcaire. OA = 1,35.

Cette terre semble dans un état de saturation assez avancé, car traitée par une solution de bicarbonate de Ca (Hutchinson), elle l'enrichit, très légèrement, il est vrai, en bases. Vraisemblablement une addition moyenne de K fera passer la terre à une étape de saturation plus avancée par remplacement des H par des K, une autre partie du K ajouté se substituant au Mg et au Ca fixés sur la terre.

Dans la vie d'un végétal, comme dans celle d'un animal d'ailleurs, on peut distinguer plusieurs périodes : les périodes de croissance en quelque sorte normale, et les périodes de crise pendant lesquelles les besoins du végétal, accrus momentanément, exigent du milieu extérieur des ressources plus rapidement assimilables. Il est probable que, pour les périodes de croissance régulière, le végétal

vit surtout des solutions du sol; dans les périodes de crise, l'accroissement de ses besoins détermine vraisemblablement l'accroissement de ses moyens d'action sur le sol (secrétion d'acides, CO^2...), et dans ces périodes le végétal vivra surtout de l'exploitation directe des éléments du sol.

Il est possible d'autre part, par une observation attentive du développement du végétal, de voir si ce développement est normal ou anormal et dans ce dernier cas, une observation plus attentive permet, d'après certains physiologistes, et la chose semble très naturelle, de préciser l'élément déficient.

Revenons à notre exemple. Un agriculteur attentif saura si sur ce sol le premier développement de la récolte a ou non une allure normale. Nous n'avons aucun renseignement cultural sur la terre en question, nous ferons donc une hypothèse. Imaginons que le développement de la récolte soit normal avant toute addition d'engrais. Cela veut dire que dans les solutions du sol les différents éléments nutritifs sont dans un rapport convenable. Nous ne parlons pas, à dessein, ici, de la quantité absolue de chaque élément, car si les conditions météorologiques sont convenables, le renouvellement de la solution du sol se fait rapidement, et des concentrations très minimes suffisent à l'alimentation de la plante, en exceptant évidemment le cas de rareté extrême d'un élément.

D'après notre hypothèse, l'addition d'engrais va accroître la concentration de la solution en K. Il y a eu, nous l'avons vu, déplacement par K d'une certaine quantité de Ca et de Mg. Si cette dernière est suffisante pour maintenir $\frac{K}{Ca}$ et $\frac{K}{Mg}$ dans un rapport convenable, l'équilibre sera maintenu dans la période initiale, la plante profitera de l'apport d'engrais potassiques et le développement se trouvera amélioré dans cette période.

Remarquons que la quantité de K ajoutée pourrait être insuffisante pour faire passer la terre à une étape supérieure de saturation, auquel cas cette addition de K n'aurait aucun effet sur le développement initial de la plante puisqu'elle ne modifierait pas la solution du sol.

Nous arrivons à une période de crise. La plante exagère ses sécrétions, elle vit maintenant de l'attaque directe des éléments du sol. Le Ca et le Mg mobilisés vont déplacer le K dès le début. Ici doit intervenir un certain minimum dans la richesse du premier échelon en K, car si ce dernier est insuffisant pour assurer la nutrition de la plante sur le mode accéléré de la période de crise, la plante exagérant ses sécrétions, la proportion de Ca et de Mg va s'accroître dans la solution nutritive qui alimente les racines, l'équilibre physiologique sera compromis et il en résultera des perturbations dans la vie de la plante, perceptibles pour l'observateur qui pourra même, en certains cas, d'après la nature des altérations des éléments de la plante, reconnaître l'élément déficient. S'il y a un élément déficient dans ce cas particulier, cela sera vraisemblablement de la potasse; l'addition de potasse ne pourra manquer d'avoir des effets heureux. Pour acquérir de cet élément ce qui lui est nécessaire, la plante n'aura pas à exagérer le prélève-

ment de Ca ou de Mg, et dans la solution du sol les rapports des éléments n'auront pas tendance à acquérir des valeurs anormales.

En l'absence de renseignements culturaux, nous avons imaginé un développement normal de la plante au début de son existence, démontrant un rapport convenable en éléments nutritifs. L'hypothèse contraire nous conduirait, par un raisonnement analogue, à des conclusions différentes. Nous avons le dessein de n'indiquer ici que la méthode de raisonnement.

Deuxième exemple, la terre étant calcaire, elle est évidemment à une étape de saturation assez avancée. L'addition de K, même en petite quantité, la fera passer à une étape de saturation supérieure, ce qui se traduira par une augmentation de la concentration en K de la solution du sol. Il en résultera une modification sensible dans le premier développement de la plante, favorable si, par déplacement il y a eu mobilisation convenable de Ca et de Mg, défavorable dans le cas contraire. L'une et l'autre de ces alternatives sont d'ailleurs possibles suivant la nature de la plante cultivée : effet favorable si la plante est peu exigeante en chaux, effet défavorable dans le cas d'une culture plus exigeante. Dans ce dernier cas l'addition d'un sel soluble de Ca (plâtrage), rétablira le rapport $\frac{K}{Ca}$ à une valeur convenable.

Dans la période de crise l'augmentation de la proportion de K aura toujours un effet favorable, la réaction de la plante servant de moyen de régulation au rapport $\frac{K}{Ca}$, pourvu que la quantité de K dans cet échelon ait une grandeur suffisante en valeur absolue,

Il est inutile de multiplier les exemples. On voit que chaque sol pose un problème particulier. A la base de toute expérimentation doit se trouver une analyse suffisamment précise du sol considéré, qui, du reste, peut se faire par des moyens très simples. De ses données, avec l'aide d'une observation attentive de l'allure de la plante aux différents moments de son existence, on pourra déduire des suggestions assez précises pour la conduite d'essais rationnels.

N° 38. — Contribution à l'étude des sols (9e note) : Le sol et le calcaire; par J. CLARENS et H. MARGULIS.

(2.12.1930.)

Pour éviter des redites inutiles, le lecteur voudra bien se reporter à des articles parus dans le *Bull.* de la *Soc. Chim.* aux dates ci-dessous :

(1) 1924, 4e série, t. **35**, p. 1199;
(2) 1926, 4e série, t. **39**, p. 795;
(3) 1927, 4e série, t. **41**, p. 1383;
(4) 1928, 4e série, t. **43**, p. 962;
(5) 1929, 4e série, t. **45**, p. 666:
(6) 1929, 4e série, t. **45**, p. 670;
(7) 1929, 4e série, t. **47**, p. 104;
(8) 1929, 4e série, t. **47**, p. 109.

On y verra que l'on peut classer les fonctions acides d'un sol en

3 groupes pour lesquels nous conserverons les dénominations et les modes d'évaluation (cc. de solution $n/10$) de la note (6) :

OA, fonctions acides actuellement saturées par des bases dites déplaçables:

OB, fonctions acides libres, à sels de Ba non décomposables par l'eau, du moins en présence d'un léger excès de bases;

enfin, fonctions acides à sels de Ba hydrolysables par l'eau dont nous n'aurons pas à nous occuper, puisque leur saturation intégrale exigerait la présence dans le sol d'un excès de bases incompatible avec la vie des végétaux.

On a montré comment on pouvait très simplement dans un terre non calcaire, déterminer OA et OB par des procédés ne comportant que des déterminations alcalimétriques et acidimétriques. La détermination de OA (bases déplaçables) se fait par l'emploi de solutions acides de concentrations croissantes. Le segment OA indique seulement la quantité d'acide intégralement saturée par les bases déplaçables. Dans les terres calcaires une petite complication survient du fait de la présence de CO^3Ca saturant une partie de l'acide ajouté. On résout cette difficulté en déterminant la quantité de CO^3Ca existant dans l'échantillon et, par suite, la quantité d'acide nécessaire pour le saturer. La saturation de l'acide se faisant non seulement aux dépens du CO^3Ca mais de toute autre base existant dans l'échantillon, Al^2O^3 par exemple, on en tiendra compte en dosant cette dernière dans la solution correspondant au point A. Dans les notes précédentes ce dosage se faisait d'une façon approximative par la comparaison des résultats obtenus en employant successivement comme réactifs indicateurs l'orangé et la phtaléine; mais la précipitation de Al^2O^3 par l'alcali employé n'étant que partielle, ce mode d'évaluation ne comporte qu'une approximation assez grossière. Nous l'avons remplacé par un autre qui nous a semblé comporter plus de précision. On précipite Al^2O^3 par un excès connu de NH^4OH titrée dans la solution étudiée, préalablement neutralisée à l'orangé, et dans la solution filtrée on dose, toujours à l'orangé, l'alcali restant. NH^4OH disparue indique la quantité de Al^2O^3 précipitée.

L'évaluation des fonctions non saturées OB se fait dans le cas d'une terre calcaire sans aucune difficulté, de la même façon que pour une terre non calcaire. Remarquons que pour déterminer graphiquement le point B il n'est pas nécessaire de construire plusieurs points du segment BM (6); deux points suffisent puisqu'il a été démontré que tous les premiers points à partir de B sont en ligne droite.

Pour préciser, appliquons ces considérations à une terre calcaire, très pauvre en humus.

Détermination de la quantité de CO^3Ca : 5 gr. de cette terre traités par un excès de NO^3H dilué donnent, dans un appareil clos en relation avec un manomètre à mercure, une dénivellation de $11^{cm},9$. Toutes les conditions restant les mêmes, $0^{gr},1$ de CO^3Ca, correspondant à 20 cc. de solution acide $n/10$, donnent une dénivellation de $8^{cm},0$. On en déduit très simplement que pour saturer le CO^3Ca de 1 gr. de terre il faut $5^{cc},95$ de solution acide $n/10$.

Détermination de OA : on traite des échantillons de 1 gr. de cette terre, le premier par 20 cc. d'une sol. renfermant 1 cc. de HCl $n/10$, le second 2 cc. de HCl $n/10$, ainsi jusqu'au dixième.

Les solutions correspondant aux 7 premiers échantillons sont neutres à l'orangé. Le liquide correspondant au huitième renferme dans 20 cc. un excès d'acide de $0^{cc},3$ $n/10$, le neuvième de $1^{cc},2$, le dixième de $1^{cc},9$. Les trois points ainsi déterminés sur le graphique (voir encore 6) sont en ligne droite et donnent un point A à $7^{cm},6$ de l'origine. OA est donc égal à 7,6. Il faut en retrancher les $5^{cc},95$ nécessaires pour la neutralisation du CO^3Ca de 1 gr. de terre. Reste 1,65.

Al^2O^3 a été déterminée dans le liquide agité avec l'échantillon 10. On a trouvé pour les 20 cc. 1,0, toujours en cc. de solution $n/10$. Donc pour cet échantillon, sur les 10 cc. employés $1^{cc},9$ sont restés dans la solution, $8^{cc},1$ ont été employés dont $1^{cc},0$ pour Al^2O^3, $5^{cc},95$ pour CO^3Ca et le reste $1^{cc},15$ pour les bases déplaçables. OA correspondant seulement aux bases déplaçables autres que Al^2O^3, est égal à 1,15.

Détermination de OB : ici il n'y a aucune modification au mode opératoire. On a fait trois déterminations avec 1 gr. de terre chaque fois et 20 cc. de solution alcaline renfermant :

2 cc. de $Ba(OH)^2$	....	pour le premier	échantillon
3 cc. —	....	pour le second	—
4 cc. —	....	pour le troisième	—

En titrant la base restant dans les trois solutions obtenues, on trouve respectivement 0,8; 1,52; 2,3. La représentation graphique de ces résultats conduit à un OB = 1,0.

On aurait pu s'attendre à ce que dans une pareille terre, renfermant un grand excès de CO^3Ca (2,975 0/0), OB soit nul. On voit qu'il n'en est rien, OB a une valeur fort appréciable (1,0). Cela tient évidemment à ce que dans les solutions du sol existe du bicarbonate de Ca alors que OB représente les fonctions acides dont la saturation exacte par $Ba(OH)^2$ et par suite aussi par $Ca(OH)^3$ n'a lieu qu'en présence d'un léger excès d'alcali.

Dans le problème de la détermination du CO^3Ca nécessaire à la neutralisation du sol dans le cas d'un soi acide, problème si souvent étudié et de façons si différentes, on voit qu'il serait illogique d'ajouter au sol la quantité de CO^3Ca correspondant à OB puisque ce dernier ne devient jamais nul même dans les sols qui depuis de nombreuses années renferment un excès assez considérable de CO^3Ca.

Il semblerait naturel de déterminer la quantité de CO^3Ca nécessaire à la recalcification par agitation du sol étudié avec un excès de CO^3Ca et détermination ultérieure de la diminution du segment OB primitif. Lorsqu'on tente cette détermination, on constate que, après contact pendant 24 heures avec agitation continue de 6 heures de 1 gr. de terre acide dans 20 cc. d'eau distillée en présence de $0^{gr},1$ de CO^3Ca précipité, il n'y a aucune variation appréciable de OB. On peut en déduire que la saturation d'une terre par le CO^3Ca ajouté peut être très lente, ce qui tient évidemment à la faible

solubilité de CO^3Ca même en présence de petites quantités de CO^2 et que les effets de l'addition de CO^3Ca peuvent mettre assez longtemps à se faire sentir, lors même que les doses employées seraient suffisantes.

L'allure du phénomène est toute autre lorsque au lieu d'employer, pour l'agitation de la terre avec le CO^3Ca, de l'eau distillée on emploie une solution même de concentration faible d'un sel soluble de Ca, par exemple une solution saturée de SO^4Ca ou des solutions sensiblement équivalentes de Cl^2Ca. On constate dans ce cas que la diminution du segment OB initial est très nette et sensiblement indépendante, du moins dans certaines limites (de $n/100$ à $n/20$) de la concentration de la solution du sel soluble employé.

Voici deux résultats entre autres. Premier exemple : terre pauvre en humus, acide, pour laquelle OA = 2 ; OB = 1,6. 5 échantillons de 1 gr. sont agités avec 0gr,1 de CO^3Ca précipité et 20 cc. d'une solution saturée de SO^4Ca. On filtre et le premier échantillon est additionné de 19 cc. d'eau distillée bouillie et 1 cc. $Ba(OH)^2$ $n/10$; le deuxième de 18 cc. d'eau et 2 cc. $Ba(OH)^2$, etc. On titre le $Ba(OH)^2$ restant après 24 heures de contact et on trouve pour le premier échantillon 0cc,28; pour le deuxième 0cc,7; pour le troisième 1cc,24; pour le quatrième 1cc,88; pour le cinquième 2cc,56. En représentant graphiquement ces résultats on constate que les points 2, 3, 4 et 5 sont rigoureusement sur une droite et que le point 1 s'en écarte sensiblement, ce qui vérifie la remarque faite plus haut sur la nécessité d'un excès de $Ba(OH)^2$ pour obtenir la saturation intégrale des fonctions correspondant à OB.

Le nouveau segment OB ainsi déterminé est de 0,85 au lieu de 1,6 (OB primitif). Il y a donc eu saturation de fonctions acides exprimée par 1,6 — 0,85 = 0,75.

En opérant avec des solutions de Cl^2Ca au lieu de SO^4Ca le résultat ne varie pas sensiblement. Il semble donc naturel que cette quantité de 0,75 exprime par gramme de terre fine la quantité de CO^3Ca nécessaire et suffisante pour la saturation effective de la terre considérée.

Bien évidemment il sera utile d'ajouter à la quantité ainsi déterminée un supplément destiné à parer par avance aux causes normales de décalcification du sol, surtout si l'on ne veut pas recommencer chaque année l'opération de marnage.

Deuxième exemple : autre terre pauvre en humus, non calcaire, pour laquelle OA = 1,35 ; OB = 1,35.

Mêmes opérations. On trouve, après agitation de la terre avec une solution étendue de SO^4Ca en présence d'un excès de CO^3Ca, un nouveau segment OB de 1,0. La quantité de CO^3Ca nécessaire pour saturer cette terre sera donc exprimée par gramme de terre fine par 1,35 — 1,0 = 0,35.

Le dosage de l'acidité a été fait pour cette terre par la méthode de Hutchinson sous sa forme habituelle. Non seulement la terre n'a pas fixé de chaux, mais elle a cédé une très petite quantité de base à la solution de bicarbonate de Ca. On sait qu'il a été démontré nécessaire par des expériences directes de multiplier par un coefficient assez élevé les résultats obtenus par la méthode de

Hutchinson dans l'évaluation des besoins des sols en chaux. Les résultats ci-dessus sont en parfait accord avec ces faits.

Pour faire la part respective du CO^3Ca et du sel soluble de Ca dans la neutralisation du sol, les expériences précédentes ont été recommencées en supprimant le CO^3Ca, par conséquent en agitant simplement 1 gr. de terre avec 20 cc. de solution de sel soluble de Ca, sulfate ou chlorure. Nous donnerons simplement les résultats obtenus pour le segment OB pour la première terre dont OB primitif est égal à 1,6.

Avec SO^4Ca on trouve un nouveau segment OB = 0,95 au lieu de 0,85 en présence de $0^{gr},1$ de CO^3Ca.

Avec le Cl^2Ca on trouve OB = 1,1 au lieu de OB = 1,05 en présence de $0^{gr},1$ de CO^3Ca, ce qui indique pour le SO^4Ca seul une progression de O vers B de 0,65 et en présence de CO^3Ca de 0,75. Pour le Cl^2Ca la progression, c'est-à-dire la saturation des fonctions acides prélevées dans l'intervalle OB, est de 0,5 en absence de CO^3Ca et de 0,55 dans le cas contraire. Les différences sont faibles, presque de l'ordre des erreurs d'expériences, et conduisent à cette conclusion inattendue mais obligée qu'en NE TENANT COMPTE que de la saturation des fonctions acides du sol, cette saturation s'effectue presque aussi complètement par l'emploi d'un sel soluble de Ca seul que par l'emploi simultané du sel et du CO^3Ca.

A la réflexion la chose n'est pas surprenante. Dans un article de B. Wilson (Soil Science, mai 1930) il est indiqué que l'effet neutralisant du CO^3Ca incorporé à une couche du sol est à peu près nul sur les couches sous-jacentes, ce qui s'explique bien naturellement en tenant compte des résultats ci-dessus. On voit aussi que ces résultats sont de nature à apporter une contribution sérieuse à l'explication des effets du plâtrage.

De l'étude faite plus haut de l'action de HCl à doses croissantes sur une terre calcaire, on peut déduire quelques renseignements sur les modifications apportées à la terre par les solutions acides en présence de CO^3Ca. Pour chaque concentration de la solution acide il a été fait deux tubes. Après contact de 24 heures dans les conditions habituelles on a filtré, lavé les deux échantillons, après quoi l'un a été traité par 20 cc. d'une solution renfermant 4 cc. $Ba(OH)^2$ $n/10$ et l'autre par le même volume de solution renfermant 5 cc. de $Ba(OH)^2$ $n/10$. Voici les résultats relatifs à la terre calcaire (2,975 0/0 de CO^3Ca) étudiée plus haut pour laquelle OB est égal à 1,0.

Les deux échantillons (1 gr. de terre), traités par 2 cc. HCl $n/10$ + 18 cc. H^2O, donnent un nouveau segment OB = 1,8 indiquant une progression de O vers A c'est-à-dire un déplacement de bases de 1,8 — 1 = 0,8.

De même deux autres échantillons traités par 5 cc. HCl $n/10$ + 15 cc. H^2O indiquent une progression de O vers A de 0,75, sensiblement égale à celle constatée dans les échantillons précédents.

Dans deux autres échantillons, traités par 8 cc. HCl $n/10$ + 12 cc. H^2O, on constate une progression de O vers A de 1,7. Il y a ici un saut brusque, mais il faut remarquer que la solution chlorhydrique après agitation avec la terre était notablement acide ($0^{cc},3$ $n/10$).

Enfin pour deux antres échantillons, traités par 10 cc. HCl n/10 + 10 cc. H^2O, on trouve une progression de O vers A égale à 1,85.

D'après ces résultats on voit que même pour des quantités de HCl inférieures à celles qui sont nécessaires pour saturer le CO^3Ca (5^cc,95) il y a attaque de la terre, libération des fonctions acides (0,8 environ) avec déplacement de quantités notables de bases. Les échantillons ont été agités avec les solutions acides sans précautions spéciales pour l'expulsion du CO^2 produit par l'action de HCl sur CO^3Ca et le CO^2 restant est évidemment le facteur essentiel de l'attaque de la terre. En présence d'un excès d'acide (8 cc. et 10 cc. HCl *n*/10) l'attaque de la terre est beaucoup plus marquée et aboutit au déplacement total des bases.

On remarquera qu'il y a une différence assez notable entre les bases déplaçables déterminées à partir de l'échantillon traité à 10 cc. HCl *n*/10 (0,85) et la valeur du segment OA (1,15) déterminée plus haut par différence entre HCl employé, HCl restant, Al^2O^3 dissoute et la quantité d'acide nécessaire pour la saturation du CO^3Ca. Cette dernière détermination nécessite l'évaluation de trois termes à retrancher, ce qui diminue évidemment un peu la précision du résultat. Il faut tenir compte aussi que l'action des acides sur une terre s'accompagne toujours de l'arrachement de radicaux siliciques en même temps que des bases qu'ils supportent. Ces dernières servent à la saturation de l'acide employé (premier mode d'évaluation de OA), mais le radical silicique arraché ne peut plus servir à la fixation de Ba (deuxième mode d'évaluation de OA).

En résumé, l'étude de la terre par les méthodes employées dans cette note permet une évaluation suffisamment précise des besoins des sols en chaux.

Pour la satisfaction immédiate de ces besoins on voit qu'il n'est pas suffisant de fournir à la terre la dose de CO^3Ca correspondante. Il est indiqué d'y adjoindre une certaine quantité d'un sel soluble de Ca, de plâtre par exemple, dont l'effet neutralisant se fera sentir sur les couches sous-jacentes à celle qui a reçu le CO^3Ca.

Enfin, on voit que la présence d'un excès de CO^3Ca dans le sol n'empêche pas l'attaque du sol. Aux effets de cette attaque s'ajouteront les effets dus au déplacement des métaux restants par le Ca introduit dans la solution du sol par l'action de l'acide sur CO^3Ca.

N° 39. — Remarques sur l'étude des transformations pouvant se produire dans les milieux troubles; par M. Augustin BOUTARIC.

(11.12.1930)

I. — Considérations générales.

1. On sait, depuis les beaux travaux de Lord Rayleigh, qu'un milieu constitué par de petites particules en suspension dans un fluide possède, vis-à-vis de la lumière, des propriétés absorbantes et diffusantes (les secondes étant une conséquence des premières)

liées au nombre des particules en suspension, à leur volume, à leur forme, à l'indice de la matière qui les constitue et à l'indice du fluide dans lequel elles sont en suspension.

L'intensité d'un faisceau de lumière, après avoir traversé une épaisseur l du milieu trouble, devient :

$$I = I_0 e^{-hl}$$

I_0 désignant l'intensité du faisceau incident et h un coefficient (1) qui, pour des particules sphériques, est donné par la formule :

$$(1) \qquad h = \frac{A}{\lambda^4} \nu v^2 \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}$$

ν désignant le nombre des particules par unité de volume, v leur volume, n l'indice de la matière qui les constitue et n_0 l'Indice du fluide où elles sont en suspension. La formule 1 n'est valable que pour des particules dont les dimensions sont très petites par rapport à la longueur d'onde ; lorsque cette condition n'est pas remplie, le terme λ^4 doit être remplacé par un terme λ^m, l'exposant m étant inférieur à 4 et d'autant plus petit que les particules sont plus grosses, ainsi que je l'ai établi antérieurement (2).

Pour une longueur d'onde invariable, l'expression du coefficient d'absorption lumineuse peut être mise sous la forme :

$$(1\ bis) \qquad h = B \nu v^2 \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}$$

L'étude des variations qu'éprouve le coefficient h au cours de l'évolution d'une suspension ou d'une solution colloïdale est souvent utilisée pour suivre cette évolution.

Lorsque les transformations qui se produisent entraînent un grossissement des particules, ce grossissement peut se produire de manières très diverses, comprises entre les deux cas extrêmes suivants :

a) Les particules s'accolent entre elles sans que le liquide dans lequel elles sont en suspension participe au phénomène, en sorte que le volume d'une particule résultante peut être considéré comme égal à la somme des volumes des particules qui se sont réunies, l'indice de la matière qui constitue les particules n'étant pas modifié par la transformation.

b) Le nombre des particules demeure invariable et celles-ci grossissent en fixant le liquide dans lequel elles sont en suspension, par une sorte de gonflement, l'indice de la matière qui constitue les particules étant ainsi modifié au fur et à mesure que se produit le grossissement des particules.

(1) L'expression Log $\frac{I_0}{I}$, pour un milieu absorbant, étant habituellement désignée sous le nom de *densité optique*, on voit que, dans le cas d'un milieu trouble d'épaisseur invariable, le coefficient h est proportionnel à la densité optique du milieu.

(2) A. Boutaric, *Le Radium*, t. 11, mars 1914 et *Thèse*, Paris 1918.

2. Nous allons examiner comment se modifie le coefficient h dans ces deux cas extrêmes, en supposant d'abord, pour simplifier, que toutes les particules en suspension ont, à un instant donné, le même volume :

a) Si les particules évoluent en se soudant mutuellement les unes aux autres sans qu'intervienne le solvant, le volume total V des particules en suspension étant égal à νv, la formule (1 *bis*) peut s'écrire :

(2)
$$h = BVv\,\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}$$

On voit que si les particules grossissent par accolement, de manière que le volume de chaque particule résultante soit égal à la somme des volumes des particules qui se sont réunies, la valeur de V, volume total des particules, est invariable et, par suite, la valeur de h est proportionnelle au volume v des particules individuelles, du moins tant que ce volume reste assez petit pour que la formule de Lord Rayleigh soit applicable.

b) Si les particules grossissent par gonflement dans le solvant, cette évolution entraînera une variation simultanée du volume des particules et de l'indice de la matière qui les constitue. Désignons par n' et par v' l'indice et le volume des particules à un instant donné de l'évolution. Le nombre des particules n'ayant pas varié, le coefficient h deviendra :

$$h' = B\nu v'^2\,\frac{n'^2 - n_0^2}{n'^2 + 2n_0^2}$$

Si l'on désigne par n la valeur de l'indice de la matière constituant les particules lorsque celles-ci occupent le volume v, la valeur n' de l'indice, après que les particules ont fixé le solvant d'indice n_0 et ont acquis ainsi le volume v', peut se calculer approximativement par application de la formule suivante qui traduit la loi dite des mélanges :

$$v' \cdot \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = v\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + (v' - v)\,\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$$

c'est-à-dire :

$$v'\left[\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right] = v\left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right]$$

Soit :

(3)
$$v'\,\frac{n'^2 - n_0^2}{n'^2 + 2} = v\,\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2}$$

Les valeurs de h' et h relatives à des volumes v' et v des particules sont entre elles dans le rapport :

(4)
$$\frac{h'}{h} = \frac{v'^2}{v^2} \cdot \left[\frac{\dfrac{n'^2 - n_0^2}{n'^2 + 2n_0^2}}{\dfrac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}}\right]$$

Or, d'après l'équation (3) on a :

$$\frac{v'}{v} = \frac{\dfrac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2}}{\dfrac{n'^2 - n_0^2}{n'^2 + 2}}$$

Portons cette valeur de $\frac{v'}{v}$ dans (4). On a :

$$\frac{h'}{h} = \frac{v'}{v} \frac{(n'^2 + 2)(n^2 + 2n_0^2)}{(n^2 + 2)(n'^2 + 2n_0^2)}$$

Les valeurs de n^2 et n'^2 n'étant jamais pratiquement très différentes de n_0^2, l'expression :

$$\frac{(n'^2 + 2)(n^2 + 2n_0^2)}{(n^2 + 2)(n'^2 + 2n_0^2)}$$

est très sensiblement égale à l'unité, en sorte que l'on a (3) :

$$\frac{h'}{h} = \frac{v'}{v}$$

(3) On peut en effet poser :

$$n^2 = n_0^2 (1 + \varepsilon)$$
$$n'^2 = n_0^2 (1 + \varepsilon')$$

ε et ε' étant des quantités petites vis-à-vis de l'unité.

L'expression considérée devient donc :

$$\frac{n_0^2 (1 + \varepsilon') + 2}{n_0^2 (1 + \varepsilon) + 2} \cdot \frac{3 + \varepsilon}{3 + \varepsilon'} = \frac{1 + \varepsilon' + \dfrac{2}{n_0^2}}{1 + \varepsilon + \dfrac{2}{n_0^2}} \cdot \frac{3 + \varepsilon}{3 + \varepsilon'}$$

Posons, pour simplifier l'écriture :

$$\frac{2}{n_0^2} = a$$

l'expression précédente devient :

$$\frac{1 + a + \varepsilon'}{1 + a + \varepsilon} \cdot \frac{3 + \varepsilon}{3 + \varepsilon'} = \frac{1 + \dfrac{\varepsilon'}{1 + a}}{1 + \dfrac{\varepsilon}{1 + a}} \cdot \frac{1 + \dfrac{\varepsilon}{3}}{1 + \dfrac{\varepsilon'}{3}}$$

qu'on peut prendre égale à :

$$1 + \frac{\varepsilon'}{1 + a} + \frac{\varepsilon}{3} - \frac{\varepsilon}{1 + a} - \frac{\varepsilon'}{3} = 1 + (\varepsilon - \varepsilon') \frac{a - 2}{3 (1 + a)}$$

Le multiplicateur $\frac{a - 2}{3(1 + a)}$ étant très inférieur à l'unité, ε et ε' étant d'autre part des quantités toujours très petites vis-à-vis de l'unité et peu différentes entre elles, on voit bien que l'expression considérée peut être pratiquement prise égale à l'unité.

Dans ce cas, le coefficient h peut encore être considéré comme proportionnel au volume v des particules individuelles et la variation de h comme proportionnelle à la variation de ce volume.

3. Dans les calculs précédents, on a supposé que les diverses particules avaient toutes le même volume : or il n'en est certainement pas ainsi dans les suspensions ou les solutions colloïdales habituellement utilisées. Il faut considérer que les volumes des particules peuvent prendre toutes les valeurs possibles entre certaines limites autour d'une valeur la plus probable ; on pourra, avec une grande approximation, supposer que la répartition des particules de diverses grosseurs est exprimée par la loi de Maxwell et écrire :

$$h = B\Sigma \frac{v^2 (n^2 - n_0^2)}{n^2 + 2n_0^2} \Delta \nu$$

$\Delta\nu$ désignant le nombre des particules de volume v et d'indice n par unité de volume. On pourra d'ailleurs supposer que l'indice est le même pour toutes les particules et écrire :

$$h = B \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \Sigma v^2 \Delta \nu$$

Or si v_0 désigne le volume moyen des particules et ν leur nombre, on peut écrire :

$$h = B' \nu v_0^2 \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}$$

B' désignant un nouveau coeflicient numérique lié très simplement à B.

Si au cours de l'évolution, le volume moyen des particules vient à varier, que cette variation se produise par accolement des particules individuelles ou par gonflement dans le solvant, il résulte des considérations précédemment développées que, dans les deux cas, h variera proportionnellement au volume moyen v_0 des particules.

Il en sera évidemment encore ainsi dans le cas d'une évolution complexe qui mettrait en jeu simultanément un accolement des particules et un gonflement de celles-ci par le solvant.

On voit que l'étude des variations de h peut être considérée comme renseignant d'une façon précise sur les variations qu'éprouve le volume individuel des particules en suspension au cours d'une évolution de celle-ci, du moins tant que les particules sont suffisamment petites pour que la formule de Lord Rayleigh soit applicable.

4. Il existe une autre propriété des suspensions qui est en relation avec le volume des particules : c'est la viscosité.

Einstein a établi théoriquement une formule qui donne la viscosité d'un liquide contenant en suspension de petites particules solides rigides de forme sphérique :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi)$$

où η_0 est le coefficient de viscosité du liquide utilisé comme solvant, η le coefficient de viscosité de la suspension et φ le volume total des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension.

Signalons en passant que cette formule ne convient que pour des particules sphériques prises sous des concentrations assez faibles. Dans le cas de particules non sphériques, Smoluchowski a indiqué qu'il fallait multiplier φ par un facteur k habituellement supérieur à 2,5. Lorsque la concentration et, par suite, la viscosité deviennent considérables, les résultats expérimentaux sont mieux représentés; soit par la formule d'Arrhénius :

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = A\varphi$$

A désignant une constante, soit par celle de Kunitz :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + 0,5\varphi}{(1 - \varphi)^4}$$

Comme celle d'Einstein, ces formules rattachent la viscosité au volume total occupé par les particules dans la suspension et montrent que la viscosité dépend seulement du volume total des particules et non de leur volume individuel, c'est-à-dire du degré de dispersion de la matière.

Examinons maintenant comment variera le coefficient de viscosité η au cours de l'évolution d'une suspension dans les deux cas envisagés précédemment.

a) Si les particules grossissent par accolement sans qu'intervienne le solvant, le volume total des particules ne varie pas et la viscosité conserve la même valeur.

b) Si les particules grossissent par gonflement dans le solvant, la viscosité η, qui d'après la formule d'Einstein est une fonction linéaire du volume total φ occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, est aussi, si le nombre des particules est invariable, une fonction linéaire du volume des particules individuelles. Dans le cas où la viscosité est liée au volume des particules par les relations d'Arrhénins ou de Kunitz, le volume φ est encore une fonction croissante de la viscosité et la considération de cette fonction $\varphi = f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$ renseigne sur le volume total des particules.

Dans tous les cas, l'étude de la viscosité fournit des indications qui complètent celles qu'on peut tirer de l'étude du cœfficient h d'absorption lumineuse.

En résumé si, au cours de l'évolution d'une suspension, le coefficient h d'absorption lumineuse va en croissant, il faut en conclure que le volume des particules individuelles a augmenté, ce volume étant proportionnel à h.

Si la viscosité ne varie pas, il faut en conclure que l'évolution de

la suspension s'est produite par accolement mutuel des particules sans intervention du solvant. Si la viscosité augmente, c'est qu'il y a eu fixation du solvant par les particules.

5. La comparaison des mesures de viscosité et du coefficient d'absorption lumineuse (densité optique) permet d'étudier comment varie le nombre ν des particules en suspension.

Le volume total φ des particules étant une fonction $f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$ de la viscosité relative de la suspension par rapport au solvant et le coefficient h d'absorption lumineuse étant proportionnel au volume ν des particules individuelles, le quotient $\frac{f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{h}$ donne le nombre ν de ces particules.

II. — Application a l'étude des transformations éprouvées par le sérum sous l'action de la chaleur.

M. Lecomte du Noüy (4) a fait un très bel ensemble de recherches sur les transformations qu'une élévation de température fait éprouver au sérum sanguin. S'appuyant sur de nombreuses déterminations très précises de viscosité, d'absorption lumineuse, de polarisation de la lumière diffusée, il a été amené, par une discussion serrée des résultats obtenus, à conclure que « tout se passe comme si les molécules du sérum se gonflaient par hydratation tout en restant à l'état de dispersion moléculaire ».

M. Lecomte du Nouy ayant bien voulu très aimablement nous communiquer le détail des mesures de viscosité et d'absorption lumineuse faites sur du sérum de cheval chauffé à diverses températures, nous nous sommes proposé de combiner les résultats des mesures de viscosité et celles d'absorption lumineuse de manière à étudier comment varie, au cours des transformations subies par le sérum, le nombre ν des particules par unité de volume (5).

Le tableau I reproduit, pour deux séries de mesures isolées de densité optique et de viscosité du sérum :

1° Les valeurs Log $\frac{i_0}{i}$ du logarithme du quotient de l'intensité lumineuse initiale à l'intensité transmise pour du sérum chauffé dix minutes à diverses températures t puis refroidi.

2° Les valeurs de la viscosité relative $\frac{\eta}{\eta_0}$ pour du sérum chauffé aux diverses températures t.

(4) Lecomte du Noüy, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. **42**, p. 742 ; t. **43**, p. 749 ; t. **44**, p. 109 ; t. **45**, p. 251.

(5) Les mesures de viscosité et d'absorption lumineuse n'ont pas été faites sur le même sérum. Mais, comme nous l'a indiqué M. Lecomte du Noüy, les résultats sont tout à fait comparables entre eux pour divers échantillons traités dans les mêmes conditions.

TABLEAU I.

Température	$\text{Log}\,\frac{i_0}{i}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$			$\frac{f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{\text{Log}\,\frac{i_0}{i}}$		
			E	A	K	E	A	K
50°	0,10	1,8	0,7	0,223	0,12	7,5	2,2	1,2
55	0,11	1,8	0,8	0,249	0,13	7,7	2,3	1,1
58	0,11	1,9	0,9	0,283	0,15	8,3	2,5	1,3
60	0,14	2	1	0,314	0,15	7,8	2,3	1,1
62	0,16	2,3	1,3	0,358	0,18	8	2,3	1,1
64	0,21	2,9	1,9	0,464	0,22	9	2,2	1
66	0,23	4	3	0,612	0,27	13,5	2,6	1,2

3° Les valeurs des fonctions $f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$ fournies par les relations d'Einstein (E), d'Arrhénius (A) et de Kunitz (K) (6).

4° Les quotients $\frac{f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{\text{Log}\,\frac{i_0}{i}}$ relatifs à ces diverses fonctions qui, comme nous l'avons établi dans la première partie de cette étude, sont proportionnelles au nombre ν des particules.

Le tableau II donne des résultats analogues pour lesquels on a combiné trois séries de mesures de densité optique et trois séries de mesures de viscosité, les valeurs de $\text{Log}\,\frac{i_0}{i}$ e tde $\frac{\eta}{\eta_0}$ ant les moyennes des trois déterminations.

Ainsi, aux erreurs d'expériences près, les mesures de viscosité et de densité optique conduisent à admettre que le nombre des particules présentes dans le sérum ne varie pas au cours des transformations que produit l'échauffement. Les molécules de sérum gonflent par fixation d'eau sans que leur nombre varie. Ces résultats

(6) Pour obtenir les valeurs de φ correspondant aux diverses valeurs expérimentales de $\frac{\eta}{\eta_0}$ dans le cas de la formule de Kunitz $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1+0,5\varphi}{(1-\varphi)^4}$, nous avons construit la courbe théorique représentant $\frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de φ et relevé sur celle-ci les valeurs de φ qui correspondent aux diverses valeurs expérimentales de $\frac{\eta}{\eta_0}$.

TABLEAU II.

Température	$\log \frac{i_0}{i}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$f\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right)$			$\frac{f\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{\log \frac{i_0}{i}}$		
			E	A	K	E	A	K
50°.........	0,105	1,937	0,94	0,287	0,14	8,9	2,7	1,3
55	0,108	1,947	0,95	0,289	0,14	8,8	2,7	1,3
58	0,120	2,007	1,00	0,302	0,15	8,4	2,5	1,2
60	0,140	2,123	1,12	0,327	0,16	8	2,3	1,1
62	0,165	2,315	1,31	0,364	0,17	8	2,2	1
64	0,222	2,649	1,70	0,423	0,20	7,4	1,9	0,9
66	0,238	3,315	2,32	0,520	0,24	9,7	2,2	1

confirment donc d'une manière très nette les conclusions formulées par M. Lecomte du Noüy à partir d'autres considérations théoriques.

(Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Dijon).

N° 40. — Sur la constitution des halogéoures de cyanogène. (III) Quelques réactions du bromure de cyanogène; par MM. Enrique V. ZAPPI et Saturnino ELORZA.

(26.12.1930.)

En vue de compléter nos travaux antérieurs sur la constitution des halogénures de cyanogène (1) nous avons cru qu'il serait intéressant d'essayer sur le bromure de cyanogène l'action des réactifs des halogènes et de la fonction nitrile déjà employés dans cette investigation.

On se rappellera que dans les mémoires antérieurs j'assignais au chlorure de cyanogène une constitution isonitrilique, tandis que l'iodure aurait vraiment la structure nitrilique et que l'idée d'une tautomérie entre les deux formes de ces halogénures n'était pas d'accord avec les expériences présentées.

Etant donnée la position intermédiaire du brome dans le groupe des halogènes, on devrait s'attendre à constater pour le bromure de cyanogène des réactions participant à la fois de celles du chlorure et de celles de l'iodure de cyanogène, supposition qui a été confirmée par l'expérience.

Dans les solutions aqueuses ou alcooliques de bromure de cyanogène, à 3 0/0, le nitrate d'argent réagit franchement sur le brome, tandis que la réaction des cyanures par l'action du mélange

(1) ZAPPI, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 453 et 537.

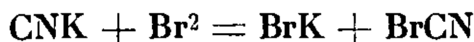
ferroso-ferrique est négative. Pour des concentrations supérieures à 3 0/0, elle est légèrement positive.

Dans les solutions éthérées ou chloroformiques à 3 0/0, la réaction du bleu de Prusse est bien positive, mais l'halogène passe presque inaperçu.

Il découle de ces observations que le bromure de cyanogène doit être capable d'exister sous les deux formes nitrilique et isonitrilique, la première surtout dans les solutions éthérées et chloroformiques, tandis que la deuxième prédomine dans les solutions aqueuses et alcooliques.

Partie expérimentale.

Le bromure de cyanogène a été préparé en suivant le procédé de Scholl (2) qui est représenté par l'équation suivante :



$$CNK + Br^2 = BrK + BrCN$$

On doit employer un excès de CNK pour éviter que dans la distillation il passe du brome qui viendrait souiller le produit. Le bromure de cyanogène distillé, est purifié en le conservant sur du Cl^2Ca et de la chaux sodée, pour éliminer tout le brome libre. On termine la purification en le resublimant, ce qui donne une masse cristalline blanche d'aspect soyeux, très volatile et fondant à 52° (tube fermé).

Recristallisation. — La purification du bromure de cyanogène par distillations répétées est très gênante et entraîne beaucoup de pertes.

Nous sommes arrivés à le purifier plus facilement par une recristallisation. On prépare une solution saturée à froid dans du benzène; elle est séchée avec du sulfate de sodium anhydre et après filtration on l'additionne d'éther de pétrole jusqu'à production d'un trouble persistant. En refroidissant avec de la glace, le bromure de cyanogène cristallise en belles aiguilles très développées, qui atteignent une longueur de 2 cm. On lave le produit avec de l'éther de pétrole froid, et on le sèche sur du Cl^2Ca et paraffine. P. F. : 52° (tube fermé).

Réactions. — La solubilité du bromure de cyanogène croît dans l'ordre suivant : eau, alcool, éther ordinaire et chloroforme.

Les réactions ont été effectuées sur des solutions à 3 0/0, soit tout récemment préparées, soit vieilles de sept jours. Dans les deux cas on peut observer une conduite identique et des vitesses de réaction presque égales envers les réactifs.

Les solutions de bromure de cyanogène dans les dissolvants indiqués ne mettent pas de brome en liberté par l'action de ClH.

La solution aqueuse traitée par KOH ne donne point de bromate, qui, avec BrK et ClH, devrait libérer du Br.

L'iodure de potassium donne lieu à une véritable double décomposition : en réagissant sur une solution de bromure de cyanogène

(2) R. Scholl, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1822.

on observe la sublimation de fines aiguilles blanches d'iodure de cyanogène.

Réactions avec le nitrate d'argent. — Les solutions de BrCN réagissent avec celles de NO^3Ag, aqueuses ou alcooliques, en donnant des réactions identiques, mais plus lentes et avec de moindres rendements en employant les solutions aqueuses.

Les essais suivants ont été effectués avec des solutions alcooliques de NO^3Ag.

La solution alcoolique de BrCN est troublée et précipitée plus vite que la solution aqueuse.

La solution de BrCN dans de l'éther ordinaire, ne révèle que des traces d'halogène et ne donne qu'un très léger précipité, après un certain temps.

Les solutions dans le chloroforme ne précipitent pas et indiquent seulement des traces de brome.

Réaction du bleu de Prusse. — Voici le comportement des solutions de BrCN, traitées à froid par de la potasse et une solution ferroso-ferrique puis après quelques instants par du ClH.

La solution aqueuse ne donne pas de précipité de bleu de Prusse et elle reste parfaitement limpide et d'une couleur jaune-rougeâtre.

La solution dans l'alcool se comporte d'une manière semblable.

Les solutions de BrCN, tant dans l'éther que dans le chloroforme, précipitent très abondamment du bleu de Prusse.

Les solutions aqueuses ou alcooliques d'une concentration supérieure à 3 0/0 prennent une coloration bleu-verdâtre et laissent déposer, après un repos prolongé, de légers précipités de bleu de Prusse.

Conclusions. — De la comparaison des réactions que donnent les solutions de bromure de cyanogène dans divers solvants, et avec divers réactifs, il découle que cette substance semble se trouver à l'état d'équilibre dans les deux états isomères, nitriiique et isonitrilique :


$$Br\text{-}C{\equiv}N \rightleftarrows Br\text{-}N{=}C$$

Dans les solutions aqueuses et alcooliques, la forme isonitrilique est prédomidante, tandis que les solutions éthérées ou chloroformiques renferment presque exclusivement la forme nitriiique.

(Facultad de Quimica y Farmacia, La Plata, Argentina.)

N° 41. — Sur la solubilisation et la solubilité dans les dissolvants organiques usuels de quelques sels métalliques de l'acide camphocarbonique; par M. PICON.

(6.1.1931.)

L'étude des propriétés du camphocarbonate de bismuth (1) nous ayant montré la grande solubilité de ce corps dans les dissolvants organiques et sa stabilité vis-à-vis de l'action dissociante de l'eau,

(1) M. Picon, *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1928 (8), t. 8, p. 206.

nous avons recherché si les autres sels métalliques de cet acide possédaient les mêmes facultés de solubilité.

Brühl (2) a indiqué que le camphocarbonate de sodium était très soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et le chloroforme, difficilement soluble dans l'alcool éthylique et insoluble dans l'acétone, l'éther et le sulfure de carbone.

Le camphocarbonate de calcium préparé également par Brühl est difficilement soluble dans l'eau et l'alcool. Baubigny (3) a trouvé que le sel de plomb est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Ces différents auteurs n'ont fourni aucune précision au point de vue quantitatif.

Dans cette étude, nous examinerons successivement les solubilités de chaque sel en indiquant tout d'abord les remarques faites au sujet de la préparation.

Tous les prélèvements pour la détermination des solubilités ont été faits uniquement en volume, la très grande volatilité de quelques dissolvants aurait entraîné une manipulation assez compliquée pour effectuer des prélèvements en poids, car nous tenions, d'autre part, à doser par calcination la quantité de métal dissous pour nous assurer que les sels n'étaient pas dissociés.

Camphocarbonate de sodium $C^{11}H^{15}O^{3}Na$.

Ce sel a été obtenu en saturant de l'acide camphocarbonique pur par de la lessive de soude en quantité théorique. Le produit a été ensuite dissous dans l'eau distillée vers 90°, séparé après cristallisation par refroidissement, puis desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Nous communiquons nos résultats sous forme de tableau, en ce qui concerne les solubilités (Tableau I).

TABLEAU I.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination en présence d'ac. sulfurique (en gr.)	Teneur en sodium du produit dissous (théorie : 32,57 0/0 exprimée en sulfate)	Solubilité par litre (en gr.)
Eau	5	7°	1,6159	0,5302	32,82	323,2
Alcool méthylique	5	7	1,4234	0,4630	32,53	284,7
Alcool éthylique	10	7	0,3536	0,1140	32,26	35,36
Chloroforme	10	7	0,3718	0,1200	32,28	37,18

Ce composé est insoluble dans le benzène, le tétrachlorure et le

(2) BRÜHL, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3390 et t. 36, p. 1308.
(3) BAUBIGNY, *Ann. Ch.*, (4), t. 19, p. 261.

sulfure de carbone, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, les huiles grasses.

Le traitement par le benzène bouillant ne change pas les propriétés au point de vue de la solubilité.

Camphocarbonate de magnésium. $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}$ Mg.

Sel préparé par double décomposition entre des solutions de camphocarbonate de sodium et de sulfate de magnésium. Il se forme lentement un précipité qui cristallise partiellement en aiguilles fines rassemblées en sphérules. Le rendement est de 97 0/0. Après lavage à l'eau distillée, puis essorage, la dessiccation a été réalisée en présence d'anhydride phosphorique dans le vide.

La teneur en magnésium est de 5,75 et 5,89 0/0 (théorie 5,865) et en acide de 93,62 et 93,88 0/0 (théorie 94,61).

La recherche du sodium dans ce sel est négative.

TABLEAU II.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur en MgO du produit dissous (théorie : 9,72 exprimé en MgO)	Solubilité par litre (en gr.)
Alcool méthylique...	25	10°5	0,2627	0,0251	9,67	10,5
	25	11	0,2657	0,0258	9,7	10,6
Alcool éthylique.....	50	9	0,0183	0,0018	9,9	0,36

Ce sel est insoluble dans l'eau, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le pétrole, l'éther de pétrole et les huiles grasses.

Le traitement par le benzène bouillant n'influe pas sur la solubilité de ce composé.

Camphocarbonate de calcium. $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}$ Ca.

Sel préparé par double décomposition entre des solutions aqueuses à 10 0/0 de camphocarbonate de sodium et de chlorure de calcium portées vers 95°. Le précipité se forme immédiatement à l'état cristallisé en petits prismes allongés. Après 24 heures, on essore, lave à l'eau jusqu'à ce que le corps soit privé de chlorure. On dessèche à l'air, puis dans le vide de la trompe à eau dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique et jusqu'à poids constant. Le rendement est de 85 0/0, car le produit est légèrement soluble dans l'eau.

La teneur en chaux est de 13,09 et 13,05 (théorie 13,02 0/0) et en acide de 91,45 et 91,21 (théorie 91,16 0/0).

La recherche du sodium dans ce composé est négative.

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, mais insoluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le pétrole, l'éther de pétrole, l'éther, l'acétone, l'éther acétique et les huiles grasses (Tableau III).

TABLEAU III.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur en CaO du produit dissous (théorie : 13,02 exprimée en CaO)	Solubilité par litre (en gr.)
Eau	10	5°5	0,0853	0,0113	13,3	8,53
Alcool méthylique	5	5,5	0,0082	0,0011	13,4	1,64
Alcool éthylique	10	5,5	0,0235	0,0031	13,2	2,35

Ce camphocarbonate de calcium absolument insoluble dans le benzène peut cependant devenir très facilement soluble dans ce liquide. Il suffit de le traiter par le benzène à l'ébullition et de distiller jusqu'à ce que ce dissolvant condensé par refroidissement coule parfaitement clair, ce qui ne demande que quelques minutes.

Le nouveau sel peut être extrait après distillation totale du liquide au bain-marie bouillant à la pression atmosphérique, puis dans le vide de la trompe à eau. Finalement, on prive totalement de benzène, dans le vide de la pompe à vapeur de mercure (modèle de Weiss) en opérant dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400° (il faut environ 2 mois).

La teneur en chaux est de 13,02 et 12,93 (théorie 13,02 0/0) et en acide de 91,08 et 91,34 (théorie 91,16 0/0).

On obtient alors un produit très facilement soluble dans tous les dissolvants organiques usuels (Tableau IV).

Nous constatons donc que ce corps est soluble dans tous les dissolvants précédents, mais qu'il subit une dissociation en présence de l'éther et de l'acétone. Dans l'huile d'olive le produit ne se dissout qu'à l'état de traces. Cependant si l'on ajoute l'huile à la solution benzénique du sel puis qu'on chasse le benzène par l'action du vide de la trompe et au bain-marie bouillant, on peut dissoudre une petite partie quantité de corps. Après filtration à froid, l'huile en contient 20 grammes par litre (un prélèvement de 7gr,32 contient 0gr,0216 de chaux).

A quoi tiennent ces propriétés nouvelles de solubilité? La composition du sel insoluble desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique montre qu'il s'agit bien d'un corps

TABLEAU IV.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur en CaO du produit dissous (théorie : 13.02 exprimée en CaO)	Solubilité par litre (en gr.)
Ether	5	15°	0,0198	0,0003	1,5	dissocié
Acétone	4	15	0,0042	0,0004	9	dissocié
Ether acétique	2	15	0,0377	0,0048	12,7	18,85
Benzène	8	5,5	1,0589	0,1398	13,2	132
Chloroforme	2	14	0,0992	0.0131	13,5	19,60
Tétrachlorure de carbone	2	15	0,1935	0,0259	13.4	96,75
Sulfure de carbone	2	15	0,3661	0,0486	13,28	183,05
Ether de pétrole	5	14	0,0256	0,0034	13,2	5,12
Pétrole	5	14	0,0340	0,0044	12,94	6,8

anhydre ayant la composition d'un sel neutre et non d'un hydrate. La composition est la même pour le produit soluble.

Le benzène porté à l'ébullition peut agir soit par l'élimination de traces d'eau, soit par l'action de la chaleur. Nous avons examiné tout d'abord s'il fallait envisager cette dernière hypothèse.

A l'étuve à 100° le camphocarbonate de calcium se décompose très nettement. Après 3 jours de séjour, la perte en acide camphocarbonique est d'environ 50 0/0 et l'on obtient un composé insoluble dans tous les dissolvants organiques usuels.

Ne pouvant utiliser une telle température, nous avons alors employé celle de 80° à laquelle le benzéne solubilise ce sel. A l'étuve, à cette température, le corps ne varie qu'insensiblement de poids, il faut 48 heures pour obtenir une perte de 1,5 0/0 et, après ce temps, le composé n'est pas devenu sensiblement soluble dans le benzène alors qu'il suffit de quelques minutes à la même température en présence de ce dissolvant pour amener une solubilisation totale.

Nous avons ensuite essayé d'enlever les traces d'eau par l'action du vide de la pompe à vapeur de mercure du modèle de Weiss (pression inférieure à 1 mm. de mercure) sur le corps maintenu jusqu'à poids constant à la température ordinaire dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique. Un séjour de 3 semaines (4 pesées) ne lui a fait perdre que 0,2 0/0 de son poids. Le composé primitif ne contenait donc bien que des traces d'eau (des traces d'acide camphocarbonique ayant pu, du reste, aussi se volatiliser); mais après cette nouvelle dessiccation la solubilité a à peine varié. Le corps est, à froid, absolument insoluble dans l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le pétrole, l'éther de pétrole. Il se

dissout de très faibles traces de calcium dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme. Avec le sulfure de carbone, il y a une dissolution faible mais cependant très nette.

Cette dessiccation paraissant encore insuffisante, nous avons construit un appareil entièrement en verre soudé sur une trompe à mercure et permettant donc de faire un excellent vide sur le produit. Une partie du récipient contenant de l'anhydride phosphorique pouvait être refroidie par de l'air liquide (le refroidissement a duré 12 heures) afin de condenser le plus énergiquement possible et d'éliminer toutes traces d'eau; puis un robinet permettait d'introduire sur le sel du benzène distillé, sec, conservé sur du sodium. On constate dans ces conditions que du camphocarbonate de calcium se dissout, mais encore en petite quantité, soit 17gr,40 par litre.

D'autre part, si l'on traite le sel insoluble par du benzène à froid en quantité suffisante pour l'humecter complètement puis que l'on chasse, toujours à froid, le dissolvant par le vide de la pompe à vapeur de mercure en présence d'anhydride phosphorique, l'on observe que le sel acquiert une solubilité nette mais faible encore; après trois traitements semblables le composé ne se dissout qu'à la dose de 3 grammes par litre.

Cette action positive de solubilisation par le benzène, même employé à froid sans que le produit soit passé à l'état dissous, montre que ce dissolvant n'agit pas, tout au moins uniquement, par division du sel en particules extrêmement fines (nous avons du reste vérifié à l'ultramicroscope que la solution du corps n'est pas colloïdale); mais qu'il faut certainement envisager une autre action que nous supposons être l'élimination de traces d'eau adsorbée à la surface des particules et qui entraîne une modification très sensible de la tension superficielle, conférant au sel des solubilités entièrement nouvelles et importantes dans les dissolvants organiques; les traces d'eau adsorbée étant très probablement remplacées par des traces de benzène également retenues par adsorption. Nous n'avons pu déceler la présence de ces quantités infimes en traitant le sel solubilisé par le double de son poids d'eau et en distillant ce dernier liquide. Le produit recueilli, même en refroidissant à 15°, est limpide, il possède une légère odeur camphrée et il ne se sépare pas de benzène.

Camphocarbonate de zinc $(C^{11}H^{15}O^3)^2Zn$.

Nous avons préparé ce sel par double décomposition entre solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et de sulfate de zinc. Il se forme un précipité blanc qui ne paraît pas cristallisé. En effectuant le mélange des solutions à l'ébullition, on obtient un produit plus facile à laver avec un rendement de 94 0/0.

Ce corps desséché dans le vide de la trompe à eau en présence d'anhydride phosphorique est soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, mais il est totalement insoluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, le pétrole, l'éther, l'acétone et l'éther acétique,

Sa teneur en oxyde de zinc est de 17,66 et 17,6 0/0 (théorie : 17,80 0/0) et en acide de 85,8 et 85,5 (théorie : 86,15 0/0).

Ce composé se dissout dans le benzène à l'ébullition. Privé ultérieurement et complètement de ce dissolvant par le procédé employé pour le camphocarbonate de calcium il est devenu entièrement soluhle dans les divers liquides organiques déjà mentiounés ci-dessus et ne subit pas de dissociation.

Sa teneur en oxyde de zinc est de 18,11 et 17,95 (théorie : 17,80 0/0) et en acide de 85,63 et 85,3 (théorie : 86,15 0/0).

TABLEAU V.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur du produit dissous en oxyde de zinc (théorie : 17,80 0/0	Solubilité par litre (en gr.)
Eau	cc. 5	10°	0,020	0,0036	18 0/0	4
Alcool méthylique		10	miscibilité			
Alcool éthylique		10	—			
Benzène		10	—	Solution sirupeuse non saturée pour		500
Chloroforme		10	—			
Tétrachlorure de carbone		10	—			
Sulfure de carbone		10	—			
Ether de pétrole		10	—			
Pétrole	1	10	0,3733	0,0672	18 0/0	373,3
Ether		10	miscibilité	Soiut. sirupeuse		
Acétone	1,5	10	0,4219	0,0755	18 0/0	281,2
Ether acétique		10	miscibilité	Solut. sirupeuse		
Huile (solubillté directe sans dissolution préalable par le benzène)	gr 12,98	15	oxyde de zinc : 0,323			125

La cause de la solubilité de ce sel par le benzène bouillant nous paraît être la même que dans le cas du camphocarbonate de calcium, c'est-à-dire le départ de traces d'eau adsorbée et leur remplacement par des traces de benzène. La quantité d'eau extraite du sel par le liquide organique est infime. Avec 40 grammes de sel, on ne sépare du benzène distillé que 5 centigrammes d'eau, soit 0,125 0/0.

En outre, la dessiccation dans le vide de la pompe à vapeur de mercure en présence d'anhydride phosphorique effectuée pendant un temps exagérément long de dix mois fournit un corps possédant toujours la composition du sel neutre, mais dont la solubilité reste

nulle avec l'acétone et le pétrole. Celle-ci est extrêmement faible avec l'éther de pétrole, l'éther acétique, le chloroforme et le sulfure de carbone. Enfin, le benzène, le sulfure de carbone et l'éther ordinaire dissolvent une quantité nette de ce sel de zinc, mais cependant encore très faible. L'action du benzène paraît ainsi nécessaire pour obtenir un sel extrêmement soluble.

Camphocarbonate de manganèse $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}$ Mn.

Sel préparé par double décomposition entre deux solutions aqueuses à 10 0/0 de camphocarbonate de sodium et de sulfate de manganèse. Il faut éviter de laisser longtemps le produit humide au contact de l'air car il s'oxyde et se colore en brun. En opérant à chaud, l'on obtient un produit très nettement cristallisé en prismes aplatis et incolores. Après lavage complet et dessiccation, le produit est d'un blanc très légèrement teinté en brun. Il s'obtient avec un rendement de 84 0/0, car il est légèrement soluble dans l'eau. La concentration des eaux mères permet de retirer en plus 10 0/0 d'un corps exempt de sulfate, pur et cristallisé.

La teneur en manganèse (dosage par précipitation) est de 12,37 et 12,46 (théorie : 12,36 0/0) et en acide 87,48 et 88,29 (théorie : 88,09 0/0).

TABLEAU VI.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur en manganèse du produit dissous (théorie : 12,36 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Eau................	2	7°	0,0314	0,0053	12,1	15,7
Alcool méthylique...	5	7	0,1407	0,0256	13,1	28,1
Alcool éthylique.....	5	7	0,045	0,0076	12,1	9

Ce sel est insoluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le pétrole, l'éther de pétrole, l'éther, l'acétone, l'éther acétique et les huiles grasses. L'action du benzène à l'ébullition ne modifie aucunement les propriétés de ce corps au point de vue des solubilités. De même l'action du vide de la pompe à vapeur de mercure maintenu en présence d'anhydride phosphorique jusqu'à poids constant.

Camphocarbonate de néodyme $(C^{11}H^{15}O^{3})^{3}$ Nd.

Ce sel a été préparé par double décomposition entre deux solutions de camphocarbonate de sodium et de chlorure de néodyme. On obtient un précipité gélatineux d'un rose légèrement violacé, amorphe. Après lavage, jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de traces

de chlorure, le produit est desséché, jusqu'à poids constant, dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Le vide de la pompe à vapeur de mercure maintenu ensuite jusqu'à poids constant (pendant un mois) permet d'éliminer encore 1 0/0 de corps volatil, eau ou acide camphocarbonique en excès. Le rendement est de 80 0/0, car ce sel est légèrement soluble dans l'eau.

La teneur en oxyde de néodyme est de 22,87 et 23,17 (théorie : 23,04 0/0) et en acide de 80,90 et 80,42 (théorie : 80,65 0/0).

Solubilités. — Tableau VII.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur du produit dissous en oxyde de néodyme (théorie : 23,04 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Eau	5 cc	15°	0,0367	0,0088	24	7
Alcool méthylique	2	14	0,3337	0,0801	24	166,8
Alcool éthylique	2	15	0,3058	0,0694	22,7	152,9
Ether	5	15	0,2460	0,0556	22,6	49,2
Ether acétique	5	15	0,2940	0,0665	22,7	58,8
Acétone	5	15	0,3152	0,0710	22,8	63
Benzène		15	miscibilité, on obtient une solution sirupeuse pas encore saturée pour			500
Chloroforme		15				
Tétrachlorure de carbone		15				
Sulfure de carbone		15	Id.			1000
Huile (par benzène)	24g,54	15	dosage en oxyde : 0,1437			26,4

Ce composé est miscible avec le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone; il est insoluble dans le pétrole et l'éther de pétrole. Il se dissout dans l'éther et l'éther acétique, mais au bout de quelques heures le produit est dissocié et se reprécipite totalement.

L'action du benzène à l'ébullition ne change aucunement la solubilité de ce sel neutre. Nous devons faire remarquer que la solution dans l'huile a été obtenue en dissolvant le sel d'abord dans du benzène, en ajoutant ensuite l'huile d'olive et en évaporant ce dissolvant au bain-marie bouillant avec action du vide de la trompe à eau. On ne peut donc certifier que l'huile n'avait pas retenu de traces de benzène, mais cependant certainement inférieures à 2 0/0.

Le camphocarbonate de néodyme peut être obtenu facilement cristallisé par évaporation de ses solutions dans les liquides plus volatils que l'eau.

Camphocarbonate de cérium $(C^{11}H^{15}O^{3})^{3}$ Ce.

Ce sel a été obtenu par double décomposition entre des solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et de sulfate cérique. On obtient un précipité blanc, amorphe, légèrement soluble dans l'eau que l'on a complètement privé de sulfate par lavage. Le rendement est de 75 0/0. Le sel, après dessiccation dans le vide de la pompe à mercure en présence d'anhydride phosphorique, est très légèrement coloré en jaune. La teneur en cérium est de 19,36 et 19,7 0/0 (théorie : 19,34 0/0) et en acide de 70,94 et80,5 0/0 (théorie : 81,07 0/0).

Solubilités. — TABLEAU VIII.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après dessiccation (en gr.)	Teneur du produit dissous en cérium (théorie : 19,34 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Eau	5	20°	0,0340	0,0082	0/0 19,7	6,80
Alcool méthylique	2	17	0,6944	0,1620	19	347,20
Alcool éthylique	1,5	17	0,5617	0,1304	18,9	374,46
Ether	6	17	0,3170	0,0740	19	52,80
Acétone	6	17	0,3909	0,0917	19,1	65,15
Ether acétique	5	17	0,3235	0,0757	19,05	64,70
Benzène		17	miscibilité, on obtient une solution sirupeuse pas encore saturée pour			700
Chloroforme		17				
Tétrachlorure de carbone		17	Id.			500
Sulfure de carbone		17	Id.			700

Ce composé est insoluble dans le pétrole et l'éther de pétrole. La solubilité dans l'huile est extrêmement faible; effectuée directement, elle est sensiblement nulle; si l'on mélange une solution benzénique à de l'huile et qu'on évapore le dissolvant volatil il ne reste dissous que des traces de sel en quantité voisine de 1 gramme par litre.

Camphocarbonate neutre cuivrique $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}$ Cu.

Sel monohydraté. — Ce sel a été préparé par double décomposition entre deux solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et de sulfate de cuivre. On obtient un précipité bleu verdâtre amorphe, mais qui, maintenu dans les eaux mères, ne tarde pas à cristalliser. Après quelques jours, la cristallisation paraît à peu près complète sous forme de prismes très allongés et d'aiguilles. Après essorage, lavage et dessiccation dans le vide en présence

d'anhydride phosphorique, on obtient un sel blanc légèrement bleuté avec un rendement de 97 0/0 car les eaux mères retiennent une petite quantité de cuivre.

L'analyse donne les chiffres suivants :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}Cu-H^{2}O$
Oxyde de cuivre CuO.......	17,02	16,92	16,88
Acide camphocarbonique...	83,81	83,08	83,13
Eau......................	4,6	4,2 (4)	3,81

On obtient ainsi un sel monohydraté. Il est très soluble dans l'alcool méthylique, assez soluble dans l'alcool éthylique et très peu dans l'acétone. Ces trois liquides, du reste, lui font subir une dissociation; un sel jaune se dissout et un composé insoluble se forme.

Le même corps est insoluble à froid dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone.

Sel anhydre. — On peut déshydrater ce composé par l'action du vide sec ou par un traitement au benzène bouillant. Dans le vide, on opère à froid en présence d'anhydride phosphorique et on utilise comme vide celui fourni par la pompe à vapeur de mercure. Sur 4 grammes de corps et en 2 mois il y a diminution en poids de 0gr,14, soit 3,50 0/0.

L'analyse fournit pour le nouveau composé en oxyde de cuivre 17,5 et 17,68 0/0 (théorie 17,53 pour le sel anhydre) et 85,96 et 86,58 en acide camphocarbonique (théorie 86,4 0/0).

Ce sel est donc sensiblement anhydre. Il est solide, gris un peu verdâtre et il se dissout à froid dans tous les dissolvants organiques. Cependant la solution n'est jamais complète, il reste toujours une partie non dissoute et le résidu est coloré nettement en bleu. Il est extrêmement faible avec le benzène, le chloroforme,

(4) Le dosage de l'eau a été réalisé de la façon suivante : 20 grammes de sel sont mis avec 100 cm³ de benzène dans un ballon de 200 cm³ obturé par un bouchon de caoutchouc muni d'un tube de dégagement. On distille au bain-marie et recueille le benzène dans un second ballon taré, bouché avec ses ajutages et contenant environ 10 grammes d'anhydride phosphorique. L'appareil se termine par un flacon sécheur à ponce saupoudrée d'anhydride phosphorique. On refroidit le ballon où se condense le benzène par un courant et un bain d'eau froide.

On recommence un second traitement avec 100 cc³ de benzène, le sel de cuivre se dissout alors totalement et donne une solution vert foncé. On ferme l'appareil après le flacon sécheur. Après 15 minutes de contact entre le benzène et le desséchant on distille le dissolvant au bain-marie par l'extrémité opposée au sécheur. Lorsque cette opération est sensiblement terminée, l'ajutage de distillation est branché sur un second sécheur relié à une trompe à eau et l'on fait le vide dans le ballon laissé au bain-marie. On fait ensuite rentrer de l'air par le premier sécheur et, après refroidissement, l'on pèse.

Des essais préliminaires effectués avec cette méthode sur du benzène sec puis additionné d'une quantité d'eau connue ont toujours donné des erreurs inférieures à 3 centigrammes soit plus petites que 5 0/0 dans le cas du sel de cuivre.

le tétrachlorure et le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, le pétrole. Les solutions sont bleues claires. Par contre, le résidu est beaucoup plus important, car il provient en partie d'une dissociation, avec les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'acétone et l'acétate d'éthyle. La solution est jaune avec les alcools, bleue pour les derniers dissolvants.

En traitant le corps monohydraté ou le précédent anhydre par le benzène à l'ébullition, on obtient très rapidement une dissolution d'une belle couleur bleue passant rapidement au vert foncé, mais décomposée par l'action de l'eau. Celle-ci fait passer la solution au bleu puis donne un précipité également bleu de monohydrate. Si l'on distille le liquide vert on obtient comme résidu un produit vert foncé, couleur d'olive qui conserve très énergiquement de petites quantités de benzène.

Ainsi, le sel chauffé au bain-marie et soumis au vide de la trompe à eau ne contient que 16,05 et 16,40 0/0 d'oxyde cuivrique et 79,9 et 80,5 0/0 d'acide camphocarbonique, ce qui correspond à une teneur de 7,5 0/0 de benzine soit environ une demi-molécule.

En faisant le vide 25 fois au moyen de la pompe à vapeur de mercure sur $13^{gr},60$ de produit et en laissant en contact avec l'anhydride phosphorique pendant 4 mois on arrive à un poids paraissant constant. Cependant ce sel conserve encore une petite quantité de benzène. Sa teneur en oxyde cuivrique est 17,04 — 17,00 (théorie : 17,53 0/0) et 82,78 — 82,73 en acide camphocarbonique (théorie : 86,4 0/0) Ceci correspond à un produit contenant encore environ 4 0/0 de benzène.

Ce dissolvant peut toutefois en être totalement séparé en laissant jusqu'à poids constant dans le vide de la pompe à vapeur de mercure en présence d'anhydride phosphorique et aussi de charbon actif desséché à 100°. Le corps contient alors 17,58 et 17,68 0/0 d'oxyde cuivrique, 86,78 et 86,41 0/0 d'acide camphocarbonique.

Il est complètement soluble dans les dissolvants organiques et donne des solutions vert foncé si la concentration est notable avec le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, le pétrole et l'éther acétique. On observe une dissociation lente et faible avec l'acétone, plus intense pour l'éther. Les liqueurs restent vertes. Avec les alcools méthylique et éthylique la dissociation s'accentue encore, la solution est jaune et le précipité est bleu clair.

Dans ces différents liquides le camphocarbonate de cuivre anhydre est extrêmement soluble et, sauf pour ceux pour lesquels l'on observe une dissociation, il y a miscibilité quelles que soient les proportions. L'huile d'olive dissout également ce sel mais en quantité faible; à la température ordinaire la concentration ne dépasse pas $19^{gr},4$ par litre, soit, exprimée en métal, $2^{gr},72$.

Camphocarbonate basique de cuivre $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}Cu.CuO$.

Sous l'action de quelques dissolvants oxygénés le sel neutre cuivrique se dissocie. En particulier, avec l'alcool méthylique la dissociation est assez nette pour qu'on puisse isoler un précipité

bleu clair pendant que la solution change de teinte et passe du vert au jaune. Le précipité bleu n'est pas cristallisé; bien desséché et privé d'alcool méthylique dans le vide, ce composé fournit à l'analyse des résultats qui permettent de le considérer comme un camphocarbonate basique de formule $(C^{11}H^{15}O^{3})^{2}Cu.CuO$.

	Trouvé		
	I	II	Théorie
CuO	30,15	30,20	29,83
Acide camphocarbonique ...	72,95	72,84	73,54
	103,20	103,04	103,37

Ce sel est insoluble dans les divers dissolvants organiques. De la solution méthylique jaune, on peut, par évaporation spontanée à l'air, extraire des cristaux jaunes, mais ceux-ci contiennent des quantités variables de cuivre toujours faibles et inférieures à 5 0/0 et qui sont, très probablement, constitués par de l'acide camphocarbonique souillé et coloré par une petite quantité de sel neutre.

L'étude du camphocarbonate cuivrique montre donc l'existence d'un sel monohydraté bleu clair sensiblement stable dans le vide de la trompe à eau en présence d'anhydride phosphorique et insoluble.

Le vide de la pompe à vapeur de mercure déshydrate, mais avec une lenteur extrême, ce corps et le rend presque totalement soluble en bleu dans les dissolvants organiques usuels. L'action du benzène à l'ébullition le déshydrate complètement, mais l'on obtient un produit vert foncé et retenant énergiquement les dernières traces de benzène. Le sel privé de benzène par l'action du charbon actif dans le vide est gris, verdâtre et miscible avec les dissolvants organiques non oxygénés. Ceux qui sont oxygénés, en général, le dissocient avec formation d'un sel basique. Il s'hydrate facilement à l'air en donnant le sel monohydraté bleu clair.

Camphocarbonate d'or $(C^{11}H^{15}O^{3})^{3}Au$.

Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et de chlorure aurique, on n'obtient pas immédiatement de précipité mais on observe que très rapidement un produit insoluble se dépose qui correspond à la formation d'or métallique. Cette réduction peut être évitée à peu près totalement si l'on effectue le mélange des solutions préalablement refroidies à 0° ; on obtient alors un liquide jaune ne précipitant plus. Pour extraire le camphocarbonate d'or de cette solution, on ne peut songer à évaporer même dans le vide car le sel est presque complètement réduit après dessiccation. On peut isoler le sel en épuisant le liquide avec du chloroforme refroidi vers 0°. La solution chloroformique après lavage peut être évaporée dans le vide sans que la réduction soit notable (l'évaporation du chloroforme dans le vide donne une température inférieure à 0°).

En fait, nous n'avons pu préparer le camphocarbonate pur, le

produit qu'on isole contient toujours de petites quantités de chlore et un léger excès d'acide camphocarbonique par suite d'une faible réduction du sel. Le meilleur procédé de préparation semble être le suivant : on dissout 40gr,9 de camphocarbonate de sodium dans 40 grammes d'eau. On introduit la solution dans une ampoule à décantation avec 300 cc. de chloroforme. Au moyen de glace et de sel on refroidit vers 0°. On ajoute ensuite une solution également refroidie à 0° dans une ampoule et contenant 23gr,50 de l'ac. chlorhydrique $AuCl^4H.2H^2O$, 21gr,20 d'eau et 3 cc,5 de lessive de soude ajoutée goutte à goutte. La solution d'or est ajoutée lentement à la solution de camphocarbonate et l'on agite à différentes reprises. On décante ensuite le chloroforme dans une ampoule préalablement refroidie et contenant de l'eau au voisinage de 0°. On agite et l'on décante à nouveau la solution chloroformique dans un ballon sec et froid et l'on évapore dans le vide. Le résidu est constitué par un sel jaune dont l'analyse a fourni les résultats suivants : Teneur en or 23gr,5 et 22gr,8 0/0 (théorie : 25,19) et en acide camphocarbonique 74,1 et 74,4 0/0 (théorie : 75,19). Le sel contient en outre 1,5 0/0 de chlore; il est insoluble dans le pétrole et l'éther de pétrole. Il se dissout difficilement dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone. La solubilité dans l'éther ne s'effectue que lentement; par contre, elle est rapide et très importante, fournissant des solutions sirupeuses, avec les alcools méthylique, éthylique et amylique, l'acétone, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme. Ce sel en solution se réduit toujours. En quelques heures, la réduction est très nette avec les alcools, sauf l'alcool éthylique, avec le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone. La réduction est plus faible avec l'alcool éthylique et l'éther acétique. Enfin les solutions cétoniques se conservent le mieux, mais subissent cependant toujours une légère réduction.

Camphocarbonate de mercure et produits mercuriels dérivés.

Chlorocamphocarbonate de mercure $C^{10}H^{15}O\text{-}CO^2\text{-}Hg\text{-}Cl$.

Par double décomposition à froid entre des solutions aqueuses concentrées de camphocarbonate de sodium et de chlorure mercurique employés en proportions moléculaires pour avoir le sel neutre, il se forme un précipité blanc, pas nettement cristallisé, qui ne s'obtient qu'avec un faible rendement de 35 0/0. Ce produit n'est pas le sel neutre mais un sel double mercurique répondant à la formule $C^{10}H^{15}O\text{-}CO^2\text{-}Hg\text{-}Cl$.

On peut préparer ce même corps avec un meilleur rendement (42 0/0) en doublant la quantité de chlorure métallique mis en réaction. Ce composé est assez facilement dissocié par l'eau (5); on ne peut donc procéder au lavage de ce sel par ce liquide et l'on emploie dans ce but une solution saturée froide de chlorure mer-

(5) Le lavage par l'eau, même effectué à de très nombreuses reprises, ne peut cependant enlever la totalité du chlore, et l'on ne peut, par cette méthode, préparer un camphocarbonate basique.

curique. Ensuite on essore complètement sur entonnoir avec plaque perforée puis entre des doubles de papier-filtre.

Après dessiccation à froid dans le vide d'une pompe à vapeur de mercure en présence d'anhydride phosphorique, ce corps a une teneur en mercure de 46,56 et 46,74 0/0 (dosé en HgS) (théorie 46,53), en acide camphocarbonique de 46,12, 45,42 et 44,71 0/0 (théorie 45,46) et en chlore de 7,7 et 7,9 0/0 (théorie 8,23).

Le dosage de l'acide camphocarbonique est effectué en traitant par de l'acide chlorhydrique au demi, et en épuisant par de l'éther l'acide organique mis en liberté. Les solutions éthérées sont ensuite lavées à l'eau pour éliminer le mercure qui a pu passer dans le dissolvant organique. Un autre dosage a été aussi réalisé. On chauffe le sel dans le vide de la trompe à mercure à 500° et l'on extrait l'anhydride carbonique produit par décomposition du sel. Une molécule d'anhydride carbonique correspond à une molécule d'acide camphocarbonique. L'on a ainsi trouvé par ce procédé 45,96 0/0 d'acide.

Le chlorocamphocarbonate de mercure est un solide blanc, insoluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le pétrole et l'éther de pétrole. Le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone ne le dissolvent qu'à l'état de traces. Il ne se décompose que très lentement sous l'action de l'eau bouillante avec perte d'acide carbonique. Après 4 heures la transformation n'atteint pas encore 50 0/0.

Camphrechlorure de mercure $C^{10}H^{15}O$-Hg-Cl.

Après traitement par ie benzène à l'ébullition ce sel devient nettement soluble mais il est nécessaire que l'action du benzène soit prolongée très longtemps. L'on recouvre le corps placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux de 3 parties de dissolvant puis l'on maintient sur un bain-marie chauffé doucement. La solubilisation ne s'effectue complètement qu'en plusieurs jours. On évapore ensuite le dissolvant au bain-marie et au moyen de la trompe à eau, puis dans un dessiccateur avec le vide de la pompe à vapeur de mercure jusqu'à poids constant en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif. On isole ainsi un sel soluble dans tous les dissolvants organiques usuels.

Sa teneur en mercure est de 52,3 et 51,96 0/0 (théorie 51,82 0/0) et en chlore de 8,4 et 8,5 (théorie 9,17 0/0).

Ce corps est solide, coloré en jaune paille; le mercure y est dissimulé à l'action de la soude mais il est précipité par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammonium.

Le tableau IX résume nos essais de solubilité avec différents liquides organiques.

Camphocarbonate neutre de mercure $(C^{10}H^{15}O\text{-}CO^2)^2Hg$.

Nous avons essayé de préparer le camphocarbonate neutre par une autre méthode, à partir de l'oxyde jaune de mercure et de l'acide camphocarbonique. Nous avons constaté que ces deux pro-

TABLEAU IX.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du mercure (en gr.)	Teneur en mercure du produit dissous (théorie : 51,82 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
	cc.					
Alcool méthylique	2	12°5	0,0890			44,5
	5	15	0,2247	0,114	50,7	44,9
Alcool éthylique	5	10	0,2300			46
Ether	2	10	0,2660	0,134	50,4	133
Acétone	2	12,5	0,1694			84,7
Ether acétique	2	12,5	0,1652			82,6
Chloroforme	2	12,5	0,7525			376,25
Tétrachlorure de carbone	2	12,5	0,4318			215,9
Benzène	2	15	1,1206	0,5726	51,1	560,3
Sulfure de carbone	2	15	0,6825	0,3515	51,5	341,25
Ether de pétrole	2	10	0,0868			43,40
Pétrole	2	10	0,2904			145,20
Huile	7gr,02	15		0,1971		50

duits sont capables de réagir l'un sur l'autre à froid pour donner le sel neutre, à condition que l'on ajoute une petite quantité d'eau. La réaction est complète en quelques heures et l'on constate du reste facilement la disparition de la teinte jaune si nette de l'oxyde. Après dessiccation du produit à l'air puis dans le vide de la pompe à vapeur de mercure en présence d'anhydride phosphorique on isole un composé contenant 34,02 et 34,4 0/0 de mercure (théorie 33,96 0/0) avec 65,86 et 65,77 0/0 d'acide camphocarbonique (théorie 66,37 0/0).

Ce sel est blanc et amorphe. Les dissolvants organiques, lorsqu'ils contiennent de l'oxygène dans leur molécule, ne dissolvent que des traces de ce sel (alcool méthylique, éther) ou même pas du tout (alcools éthylique et amylique, acétone, éther acétique).

Le tableau X résume nos déterminations de solubilité avec les dissolvants non oxygénés.

Ce composé est peu stable, en particulier sous l'action de la chaleur. En présence d'eau ou de benzène portés à l'ébullition il perd très rapidement de l'acide carbonique. Après quelques minutes de chauffe il est totalement transformé en camphrecamphocarbonate de mercure.

Camphrecamphocarbonate de mercure $C^{10}H^{15}O\text{-}Hg\text{-}CO^2\text{-}C^{10}H^{15}O$.

Ce composé peut être obtenu comme nous venons de le dire en traitant le sel neutre pendant quelques minutes par de l'eau ou du

TABLEAU X.

Dissolvant	Volume prélevé (en cc.)	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du mercure (en gr.)	Teneur en mercure du produit dissous (théorie : 33,96 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Benzène	15	12°	0,5536	0,1827	33	36,9
Chloroforme	9	13	0,2756			30,6
Tétrachlorure de carbone	15	12	0,2661	0,0905	34	17,74
Sulfure de carbone	12	12	0,2010	0,0672	33,4	16,7
Ether de pétrole	Le corps est insoluble					
Pétrole	—		—			

benzène bouillants. Daus le dernier cas il se dissout dans le liquide.

On peut aussi le préparer directement avec de l'oxyde jaune de mercure et de l'acide camphocarbonique. On chauffe au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux un mélange des produits pris en proportions moléculaires, rendu bien homogène au mortier et additionné d'une petite quantité d'eau. La présence de ce dernier liquide est indispensable pour que la réaction s'effectue (6). On obtient ainsi très rapidement un sel blanc insoluble dans l'eau, se décomposant à la température du bain-marie par perte d'acide carbonique. La préparation doit donc être effectuée en un temps assez court, 10 minutes environ. Ensuite l'on dessèche dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Ce corps est amorphe et se dissout facilement dans les dissolvants organiques usuels. Il contient 36,6 et 36,77 de métal (théorie 36,7 0/0).

Le dosage d'acide réalisé par épuisement à l'éther en présence d'acide chlorhydrique donne 36,2 et 36,1 0/0 (théorie 35,85 0/0). Par volumétrie après traitement à la soude titrée à une température voisine de 50° on obtient 36 0/0 d'acide et par décomposition dans le vide à 500° : 36,2 0/0.

La combustion effectuée suivant la méthode de Dumas donne : C, 46,22 0/0 et 47,07 0/0; H, 5,42 0/0 et 5,64 0/0 (théorie : C, 46,10 0/0; H, 5,49 0/0; O, 11,71 0/0).

Il s'agit donc bien d'un camphrecamphocarbonate de mercure, corps solide faiblement coloré en jaune paille. Le même produit obtenu par action du benzène bouillant sur le sel neutre contient 36,96 et 36,60 0/0 de mercure avec 36,4 et 36,6 0/0 d'acide. Pour les solubilités voir le tableau XI.

(6) Nous avons fait une remarque analogue pour la préparation des sels de bismuth (*Journ. de Ph. et de Ch.* (8), t. 9, p. 482, 1929).

Solubilités. — TABLEAU XI.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du mercure (en gr.)	Teneur en mercure du produit dissous (théorie : 36,7 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Alcool méthylique..	cc. 2	10	0,398			199
Alcool éthylique ...	2	10	0,450			225
Ether	2	10	0,520			260
Acétone............	2	10	0,560			280
Ether acétique	2	10	0,596			298
Benzène............	2	10	0,860			430
Chloroforme	1	10	0,745			745
Tétrachlorure de carbone..........	1	10	0,690	0,2518	36,5	690
Sulfure de carbone.	1	10	0,573			573
Ether de pétrole....	2	10	0,924			462
Pétrole.............	2	10	0,410			205
Huile d'olive	4g121	10	dos. en HgS 0,3121			163
Huile de vaseline...	6g939	10	dos. en HgS 0,3292			103

Avec tous ces dissolvants on n'observe aucune dissociation. Jusqu'au moment de la saturation, la dissolution est complète.

Le mercure contenu dans ce produit est dissimulé à la soude mais pas au sulfhydrate d'ammonium.

Mercuredicamphre $(C^{10}H^{15}O)^2Hg$.

Le camphrecamphocarbonate de mercure est un corps instable en présence d'eau, à une température voisine de 100°. On observe qu'il perd assez rapidement de l'acide carbonique. Tous les camphocarbonates se décomposent du reste à cette température, mais extrêmement lentement; au contraire, avec le sel précédent la transformation est rapide, on voit de grosses bulles de gaz se dégager et la décomposition se poursuit pendant plusieurs heures. Après 12 heures elle est complète et le nouveau composé obtenu est le mercuredicamphre, solide blanc de formule $(C^{10}H^{15}O)^2Hg$ contenant théoriquement 39,91 0/0 de métal. Expérimentalement, l'on trouve 40,15 et 40,03 0/0. Le dosage d'acide donne des chiffres sensiblement nuls, inférieurs à 0,5 0/0.

Ce produit blanc ne se dissout qu'incomplètement dans les dissolvants organiques usuels, cependant le benzène, le chloroforme,

le tétrachlorure et le sulfure de carbone, les alcools amylique et éthylique fournissent des solutions parfaitement limpides.

Après un seul traitement par le benzène à l'ébullition et enlèvement de toutes traces de dissolvant par le vide de la pompe à vapeur de mercure, en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°, le composé fournit les mêmes résultats à l'analyse (39,8 et 39,7 0/0 de mercure) mais se dissout intégralement dans les divers dissolvants organiques. C'est un corps amorphe, faiblement coloré en jaune paille, susceptible de cristalliser en longues aiguilles dans les solutions chloroformiques concentrées. Pour les solubilités voir le tableau XII :

Solubilités. — TABLEAU XII.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du mercure (en gr.)	Teneur en mercure du produit dissous (théorie : 33,91 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
	cc.					
Alcool méthylique...	5	10°	0,3177			63,54
Alcool éthylique....	5	10	0,3179			63,58
Ether................	5	10	0,1762			35,24
Acétone............	2	10	0,1873			93,65
Ether acétique.......	2	10	0,1418			70,90
Chloroforme.........	1	10	0,4476	0,1768	39,5	447,60
Tétrachlorure de carbone..............	2	9	0,3840			192,00
Sulfure de carbone ..	1	7	0,2914			291,40
Benzène.............	2	9	0,2721			136,05
Ether de pétrole.. ..	2	10	0,0591			29,55
Pétrole..............	4	10	0,1360			34,00
Huile d'olive.........	3g6753	10	en HgS 0,0403			21,75
Huile de vaseline....	2g8859	10	en HgS 0,0208			11,25

Ce composé a son mercure dissimulé à la soude mais il est facilement décelé par le sulfhydrate d'ammonium.

Camphocarbonate basique de mercure $(C^{10}H^{15}O.CO^2)^2Hg.HgO$.

Si l'on ajoute à de l'acide camphocarbonique en présence d'eau un excès d'oxyde jaune de mercure par rapport à la quantité nécessaire pour former le sel neutre, on observe que l'excès d'oxyde se combine, et l'on peut par cette méthode préparer un sel

basique répondant à la formule ci-dessus. Il suffit de mélanger simplement les constituants pris en proportions moléculaires, d'ajouter de l'eau et de triturer de temps en temps pendant un à deux jours.

Le produit obtenu après évaporation totale de l'eau à l'air est desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Il correspond évidemment à la constitution indiquée ci-dessus. Nous avons trouvé pour le mercure : 49,45 et 48,92 0/0 (théorie 49,69) et pour l'acide : 48,60 et 48,3 0/0 (théorie 48,57).

Ce corps est solide et possède une couleur jaune légèrement rosée. Il ne se dissout qu'à l'état de traces dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone. Il est insoluble dans les autres liquides organiques.

Nous le considérons comme un composé défini car, sous l'action des dissolvants, il n'abandonne pas de traces d'acide camphocarbonique et le benzène à l'ébullition n'enlève ni camphocarbonate, ni camphrecamphocarbonate de mercure. Ce dernier dissolvant arrive cependant à solubiliser très lentement ce sel, la partie insoluble gardant toujours la même composition et la partie soluble possédant celle d'un *camphrecamphocarbonate de mercure basique de formule* $C^{10}H^{15}OCO^2Hg\text{-}OC^{10}H^{15}.HgO$.

Le produit privé de benzène contient, en effet, 52,18 et 52,84 0/0 de mercure (théorie 52,57) avec 26,03 et 24,47 0/0 d'acide camphocarbonique (théorie 25,55).

L'on constate donc que la solubilisation par le benzène à chaud s'effectue comme dans le cas du sel neutre par perte d'une seule des deux molécules d'anhydride carbonique que contient primitivement le sel basique.

En fait la solubilisation est très longue à réaliser mais en l'effectuant en plusieurs étapes on peut transformer de cette façon plus de 95 0/0 du produit.

Le camphrecamphocarbonate basique de mercure est un sel solide faiblement coloré en jaune paille et qui se dissout dans tous les liquides organiques que nous utilisons dans cette étude. Cependant, avec les dissolvants oxygénés la dissolution bien que très importante, en particulier avec l'éther, l'acétone et l'alcool amylique, n'est jamais complète ; on observe une légère dissociation du sel, et de l'oxyde de mercure impur jaune pâle reste comme résidu.

Par contre avec les dissolvants non oxygénés la solution est totale et s'effectue en toutes proportions avec miscibilité pour le sulfure de carbone et le chloroforme (la solution contient plus de 600 grammes de sel par litre). Les solubilités dans le benzène (530 gr. par litre) et le tétrachlorure (407 gr.) sont également très importantes. L'éther de pétrole (147 gr.) et le pétrole (175 gr.) le dissolvent en quantité plus faible mais cependant encore très notable.

Cette étude nous a permis de préparer par la méthode de double décomposition un chlorocamphocarbonate de mercure sensiblement insoluble dans les dissolvants organiques mais que l'eau ou le benzène bouillants transforment, après une longue digestion, et par

perte d'anhydride carbonique en camphrechlorure de mercure, dérivé soluble dans les dissolvants organiques.

Par action de l'acide camphocarbonique sur l'oxyde jaune en présence d'eau, on peut isoler à froid le sel neutre, puis par perte d'acide carbonique à chaud le camphrecamphocarbonate de mercure et enfin le mercuredicamphre. Le second corps est soluble dans les divers dissolvants organiques. Le dernier ne l'est qu'après traitement par le benzène bouillant.

Enfin la dernière méthode de préparation exécutée en présence d'un excès d'oxyde jaune fournit un camphocarbonate basique à peu près insoluble mais que le benzène bouillant transforme en un camphrecamphocarbonate basique soluble.

Dans ces différents composés le mercure est dissimulé à l'action de la soude, mais il est précipité par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammonium.

Sous l'action de la chaleur et dans le vide de la trompe à mercure tous ces corps sont rapidement décomposés. Il se forme du mercure, du camphre et de l'anhydride carbonique. La proportion de ce dernier gaz mesurée en volume permet d'effectuer un dosage des radicaux CO^2 existant dans ces différents produits.

Camphocarbonate de plomb $(C^{11}H^{15}O^3)^2Pb$.

Nous avons obtenu ce sel par double décomposition entre des solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et de nitrate de plomb. Le précipité formé est amorphe. Après lavage, essorage, puis dessiccation dans le vide de la pompe à mercure de Weiss en présence d'anhydride phosphorique ce composé contient 36,95 et 37,16 d'oxyde de plomb (théorie 37,35 0/0) avec 65,70 et 66,08 0/0 d'acide camphocarbonique (théorie 65,66 0/0).

Il est insoluble à froid dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'acétone, le pétrole, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone ; peu soluble dans le benzène, le sulfure de carbone ; plus facilement dans l'éther acétique, le chloroforme et l'alcool amylique sans cependant jamais fournir une solution complète. Par ébullition avec le benzène le sel se dissout rapidement. Après extraction du dissolvant par distillation puis par action du vide de la pompe de Weiss en présence de charbon actif, le corps possède toujours la même composition : 36,96 et 37,3 0/0 d'oxyde de plomb avec 66,13 et 65,35 0/0 d'acide. Il est devenu nettement soluble dans tous les dissolvants organiques sauf pour les alcools méthylique et éthylique qui ne solubilisent que des traces de métal (voir tableau XIII).

La solubilité de ce composé est surtout remarquable dans les éthers sels ou les éthers oxydes ; c'est là une propriété déjà signalée pour les sels de la série grasse.

Camphocarbonate de bismuth.

Ce sel dont nous avons déjà donné la préparation à l'état pur (7) par action de l'acide camphocarbonique sur l'oxyde de bismuth

(7) PICON *Journ. de Pharm. et de Chim.* (8), t. 8, p. 206 ; 1928.

TABLEAU XIII.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids du résidu après calcination (en gr.)	Teneur du produit dissous en oxyde de plomb (théorie : 37,35 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Ether	cc. 2	10°	0,2808	0,1033	36,79	140,4
Acétone	3,5	18	0,2973	0,1129	37,98	85
Acétate d'éthyle	1,6	10	0,3326	0,1223	36,77	207,8
Benzène	1,6	20	0,0837	0,0311	37,4	52,3
Chloroforme	2	18	0,0828			41,4
Tétrachlorure de carbone	1	20	0,0324	0,0120	36,9	32,4
Sulfure de carbone	2	18	0,1814	0,0674	37,15	90,7
Pétrole	4	20	0,0748			18,7
Ether de pétrole	4	20	0,2510	0,0929	37	62,75
Huile (par benzène)	18g,60	20	oxyde de plomb :	0,3375		45,18

anhydre puis reprise du produit par le benzène est, de cette façon, obtenu à l'état soluble dans les différents dissolvants organiques. Le produit est extrêmement soluble et même miscible sauf avec le pétrole et l'éther de pétrole qui ne dissolvent que lentement de faibles quantités du corps. Ce même sel préparé par la méthode de double décomposition entre le camphocarbonate de sodium et l'azotate neutre de bismuth, les deux composés étant pris en solutions glycérinées, contient comme impureté une petite quantité de sel de sodium. Simplement desséché dans le vide de la trompe à eau en présence d'anhydride phosphorique, il est également soluble dans les liquides organiques.

Avec les alcools méthylique, éthylique, amylique, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, la solubilité est très importante et s'effectue très rapidement. Pour le pétrole et l'éther de pétrole elle devient très lente et faible.

Nous constatons ainsi que le traitement de ce camphocarbonate par le benzène n'a pas fait varier ses propriétés de solubilité, qui, du reste, sont très nettes avant cette action.

Camphocarbonate d'uranyle $(C^{11}H^{15}O^3)^2UO^2$.

On obtient facilement ce dérivé en faisant agir suivant la méthode de double décomposition de l'azotate d'uranyle sur du camphocarbonate de sodium. Le sel précipité est amorphe même si on le laisse en contact plusieurs heures avec les eaux-mères.

Après lavage, puis dessiccation, d'abord à l'air, et ensuite dans le vide de la pompe à vapeur de mercure en présence d'anhydride phosphorique on obtient un sel anhydre répondant à la constitution indiquée ci-dessus. L'analyse donne 36,15 et 36,4 0/0 d'uranium (théorie 36,11) avec 59,63 et 59,24 0/0 d'acide (théorie 59,34).

Ce composé se dissout facilement dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme. Toutes ces solutions sont colorées en jaune sauf dans le cas du chloroforme. Avec ce dernier dissolvant elles restent incolores lorsque la concentration n'est pas trop forte ; il paraît donc se produire ici une véritable combinaison moléculaire. Par contre, la solubilité s'effectue très lentement et reste faible avec l'éther et l'alcool amylique. Enfin elle est à peine sensible pour le tétrachlorure de carbone et nulle dans le cas du pétrole, de l'éther de pétrole et du sulfure de carbone.

Après traitement par le benzène à l'ébullition, puis enlèvement total de ce dissolvant, la composition du sel n'a pas varié : 35,87 et 35,97 0/0 d'uranium avec 58,67 et 59,1 0/0 d'acide ; la dissolution dans les différents liquides n'a également subi aucune modification.

Le tableau XIV indique les solubilités de ce sel avant traitement par le benzène bouillant sauf dans le cas de l'huile d'olive.

Pour ce dernier liquide on a mêlé une solution benzénique à l'huile puis enlevé le dissolvant volatil par un séjour prolongé du produit chauffé au bain-marie et soumis à l'action du vide de la pompe à vapeur de mercure.

TABLEAU XIV.

Dissolvant	Volume prélevé	Température	Poids du résidu sec (en gr.)	Poids de l'uranium (en gr.)	Teneur en uranium du produit dissous (théorie : 36,11 0/0)	Solubilité par litre (en gr.)
Alcool méthylique...		7°	Solution sirupeuse, corps miscible en toutes proportions			
Alcool éthylique.....		7				
Ether..............	10 cc.	7	0,224	0,0813	36,3	22,4
Acétone............	20	7	0,270	0,0974	36,06	13,5
Ether acétique......	10	7	0,0526	0,0186	35,35	52,6
Benzène............	2	7	0,1582	0,0570	36,00	79,1
Chloroforme.........	10	7	0,610			61,0
Huile d'olive........	5gr2395	15	U^3O^8 = 0gr,0142 ce qui correspond à			5,84 de sel par litre

* * *

En résumé, les sels métalliques de l'acide camphocarbonique qui ont été utilisés pour les recherches mentionnées dans cette note ont été préparés par double décomposition entre deux solutions aqueuses, l'une de camphocarbonate de sodium et l'autre d'un sel métallique.

De cette manière, l'on obtient des camphocarbonates neutres, sauf dans le cas du mercure qui fournit un chlorocamphocarbonate quand on utilise le chlorure mercurique. Le camphocarbonate neutre et un sel basique de ce dernier métal peuvent être obtenus par l'action de l'acide camphocarbonique sur l'oxyde jaune de mercure.

Tous ces sels, desséchés en présence d'anhydride phosphorique dans le vide fourni par une pompe à vapeur de mercure, sont anhydres. Nous avons déterminé la solubilité des camphocarbonates de sodium, magnésium, calcium, zinc, manganèse, néodyme, cérium, bismuth, plomb, uranyle et de divers composés mercuriels dans les dissolvants organiques suivants : alcools méthylique et éthylique, éther, acétone, éther acétique, benzène, chloroforme, tétrachlorure et sulfure de carbone, pétrole, éther de pétrole et huile d'olive.

Les camphocarbonates de néodyme, de cérium, de bismuth et d'or se dissolvent dans presque tous les liquides que nous venons de mentionner et les solutions s'effectuent souvent à des concentrations importantes; elles se forment ainsi en toutes proportions avec le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone pour les trois premiers composés.

Le sel d'uranyle se dissout en forte proportion dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme, mais très faiblement dans les autres liquides.

Les autres camphocarbonates sont insolubles dans les dissolvants organiques et nous avons étudié sur eux l'action du benzène bouillant.

En fait, les sels de sodium, magnésium et manganèse ne sont aucunement transformés par ce traitement et ne se dissolvent que dans les alcools et, pour le premier aussi, dans le chloroforme.

Pour les autres sels neutres, l'on peut, par contre, observer une solubilisation remarquable.

Le camphocarbonate de cuivre ne se dissout qu'incomplètement dans les dissolvants organiques froids ; mais, porté quelques minutes dans le benzène à l'ébullition, il donne une solution extrêmement concentrée possédant la consistance sirupeuse.

Après ce traitement au benzène, le sel privé de ce dissolvant possède toujours la composition du sel anhydre mais il est devenu complètement soluble dans tous les dissolvants organiques indiqués plus haut et même en petite quantité dans l'huile d'olive.

De même les sels neutres de calcium, de zinc et de plomb anhydres, après un traitement par le benzène bouillant, acquièrent

une solubilité très importante bien que la composition centésimale des sels n'ait aucunement variée.

Le sel de calcium se dissout alors à forte concentration dans les dissolvants non oxygénés mais il est dissocié par les liquides oxygénés. Le sel de zinc est encore plus soluble. Il donne avec presque tous les dissolvants des solutions sirupeuses. Le camphocarbonate de plomb devient aussi très nettement soluble et spécialement dans les éthers oxydes et les éthers sels.

Différentes expériences effectuées particulièrement avec le camphocarbonate de calcium paraissent démontrer que ce changement de propriétés physiques doit être dû à l'élimination de traces d'eau adsorbée qui sont remplacées par des traces de benzène au même état physique et modifiant considérablement les propriétés de surface et de solubilité de ces composés sans changer leur constitution et leur formule.

Le camphocarbonate et le chlorocamphocarbonate de mercure sont aussi insolubles dans les dissolvants organiques. Le benzène à l'ébullition les solubilise ; mais ici, les sels changent de constitution et fournissent respectivement par perte d'anhydride carbonique le camphrecamphocarbonate, le mercure dicampbre et le camphrechlorure de mercure.

La solubilité de différents sels métalliques dans les liquides organiques peut donc subir des variations extrêmement importantes par un traitement au benzène bouillant.

Enfin, remarquons que les concentrations des solutions obtenues à partir des sels de calcium, zinc, néodyme, cérium, bismuth, cuivre et des dérivés mercuriels avec les dissolvants non oxygénés sont souvent extrêmement élevées.

N° 42. — Action du chlorure, du bromure et de l'iodure d'allyle sur l'acétylène monoeodé; par MM. LESPIEAU et JOURNAUD.

(8.1.1931).

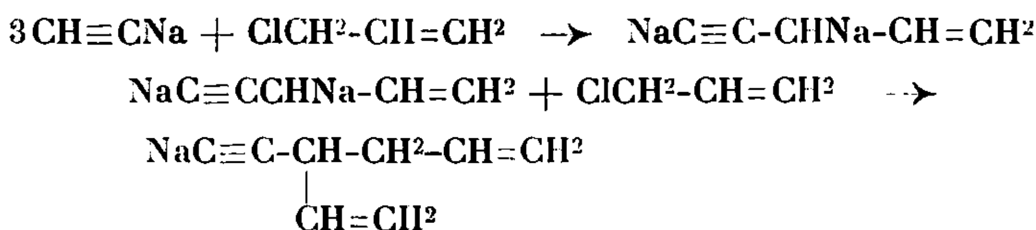
Le présent travail avait été entrepris en 1928 afin de voir si les atomes d'hydrogène d'un groupe CH^2, lié à deux atomes de carbone sièges de liaisons multiples, ne seraient pas remplaçables par du sodium. Mais pendant qu'il était en train la même question était étudiée dans le laboratoire de M. Grignard, ce qui après accord nous le fit abandonner. Avant de publier les résultats auxquels nous étions parvenus nous avons repris récemment l'étude de la réaction que nous avions utilisée afin d'en contrôler certains points.

Cette réaction est celle des halogénures d'allyle sur le dérivé monosodé de l'acétylène, qui semblait de nature à pouvoir donner aisément l'allylacétylène. On opérait comme le faisait M. Picon avec l'iodure d'éthyle, c'est-à-dire au sein de l'ammoniaque liquide ; la quantité de sodium était de 10 gr. par essai; l'addition de l'halogénure se faisait goutte à goutte ; on abandonnait ensuite le tout

pendant une nuit en laissant le matras dans lequel on avait opéré entouré d'acide carbonique solide et d'acétone. Le lendemain on sortait le matras du bain, prêt à l'y replonger si son contenu s'échauffait trop rapidement. Quand le réchauffement était devenu normal on laissait s'évaporer la majeure partie de l'ammoniaque, puis on ajoutait de l'eau. Il surnageait alors une couche liquide qu'on décantait et lavait à l'eau acidulée, puis séchait au chlorure de calcium. Après cela on distillait, d'abord au bain-marie sous la pression ordinaire, ensuite au bain d'air chaud sous pression réduite.

Un seul résultat net a été observé : dans tous les essais on obtient comme produit principal un carbure C^8H^{10} ; acétylénique vrai, bouillant à 29-30° sous 16 mm. *Analyse.* — C 89,79 ; H 9,76. Cryoscopie acétique 107. A 20°, $d = 0{,}794$ et 0,7939, n_D 1,477 et 1,490. Les deux mesures ont été faites sur deux échantillons préparés à deux ans d'intervalle, aussitôt après distillation. Le second indice est le plus récemment observé, il a été vérifié plusieurs fois, en sorte qu'on doit se demander si le premier n'est pas entaché d'erreur (le réfractomètre n'était pas le même). Ce carbure précipite le chlorure cuivreux en jaune et le nitrate d'argent alcoolique ou ammoniacal en blanc, mais les précipités argentiques s'altèrent très vite, ce qui ne permet pas de les analyser.

Si de C^8H^{10} on ôte $CH{\equiv}C-$ il reste deux fois C^3H^5 à un atome d'hydrogène près, il y a donc eu sur $CH{\equiv}CNa$ réaction non pas d'une, mais de deux molécules d'halogénure. Si un CH^2 relié à deux C non saturés renferme de l'hydrogène remplaçable par du sodium, comme M. Grignard l'a observé chez le carbure $C^6H^5C{\equiv}C-CH^2-CH{=}CH^2$ (*Bull. Soc. chim.* [4], t. **43**, p. 142 ; 1928) on peut imaginer le processus suivant pour expliquer la production du carbure C^8H^{10} :



Mais il est probable que la réfraction moléculaire du carbure dérivant de ce dernier composé sodé serait normale, 36,21. Or avec les densités et indices trouvés on aurait une exaltation forte, 1,52 au minimum, aussi y a-t-il lieu de se demander si l'une au moins des deux doubles liaisons ne s'est pas rapprochée de la triple : un tel déplacement conduirait à un corps possédant des liaisons multiples conjuguées ce qui, on le sait, amène toujours une exaltation de la R. M. (environ de 1,4 chez les carbures érythréniques linéaires en C^5 et C^6). Rappelons une migration de liaison multiple due à $CH{\equiv}CNa$; ce composé réagissant sur le chlorure de benzyle donne non pas le phénylpropine acétylénique vrai, mais son isomère $C^6H^5C{\equiv}C-CH^3$.

Le carbure C^8H^{10} ne se conserve pas, il jaunit très rapidement,

et se résinifie peu à peu. On l'obtient avec un rendement de 25 0/0 du rendement théorique quand on utilise le chlorure ou le bromure d'allyle, avec un rendement moindre si on emploie l'iodure.

L'explication que nous avons proposée pour interpréter sa formation implique la production préalable d'allylacétylène, et fait considérer comme possible la formation d'un carbure acétylénique vrai aux dépens de trois molécules d'halogénure, ainsi que celle de carbures acétyléniques substitués polyéthyléniques.

En ce qui concerne l'allyacétylène, signalons que nous avons obtenu dans nos tout premiers essais, mais sans pouvoir le retrouver dans les suivants, un carbure C^5H^6, quand nous avons utilisé le chlorure d'allyle. Il devait être légèrement humide quand on l'a analysé car on y a trouvé C 89,7 et H 9,7. Mais ces nombres, quoique médiocres, ne laissent pas de doute sur la présence ici d'un carbure C^5H^6, d'autant plus que la cryoscopie a indiqué un poids moléculaire 69, et que le liquide a donné avec le nitrate d'argent alcoolique un précipité renfermant 62,3 0/0 d'argent, C^5H^5Ag,NO^3Ag voulant 62,9. Mais le point d'ébullition trouvé pour ce carbure, 62° sous 760 mm. paraît trop élevé pour l'allylacétyiène et il est possible qu'on ait eu affaire à un propénylacétylène $CH{\equiv}C.CH{=}CH.CH^3$. A 20° il avait $d = 0{,}759$ et n 1,438, Ponr C^5H^6 avec une double et une triple liaison, mais sans exaltation, il faudrait une R. M. 22,82 et c'est justement ce que l'on calcule. Le fait qu'on n'a pu reproduire ce carbure n'a pas permis d'en poursuivre l'étude.

La formation d'un carbure acétylénique vrai aux dépens de trois molécules d'halogénure a été observée quand on a utilisé l'iodure d'allyle. On a eu alors en petite quantité un carbure $C^{11}H^{14}$ passant à 49° sous 20 mm., renfermant C 89,98 et H 10,00, de poids moléculaire cryoscopique 136, ayant à 20° $d = 0{,}8i9$ et $n = 1{,}472$, d'où R. M. 49,8, théorie 50,19, précipitant le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent alcoolique. Le dernier précipité renfermait 51,01 d'argent, $C^{11}H^{13}Ag,NO^3Ag$ voulant 51,06. Ce carbure est probablement $CH{\equiv}C.C(CH^2.CH{=}CH^2)^2$, il ne se conserve pas.

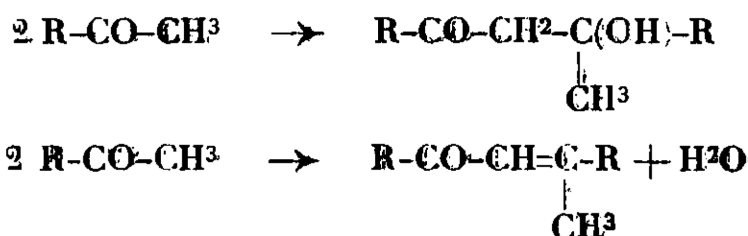


En ce qui concerne la production de carbures acétyléniques substitués, on remarque qu'en utilisant par ex. le chlorure d'allyle, le quart environ du produit brut de la réaction ne distille pas avant 120° sous 16 mm. A 150° il reste dans le ballon une résine jaunâtre représentant à peu près le tiers de cette portion de queue. Si on veut redistiller la fraction 120-150° elle se comporte exactement comme le liquide d'où on l'a extraite. On n'a aucun palier, on est en présence d'un liquide qui se polymérise peu à peu à 120° (comme d'ailleurs le corps bouillant à 30° sous 16 mm. décrit au début) et cela ne permet pas d'en tirer par distillation un composé défini. Mais ce liquide 120-150° précipite le bichlorure de mercure dissous dans l'eau ou dans l'alcool. Il ne précipite pas le nitrate d'argent alcoolique.

N° 43. — Sur l'emploi des acides halogénés comme agents de condensation des cétones; par J. COLONGE.

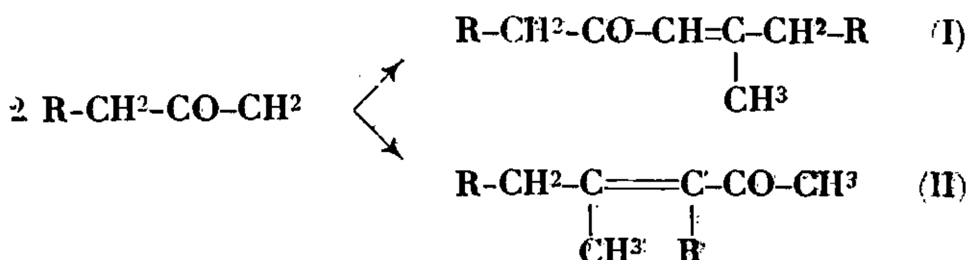
(8.1.1931.)

La condensation de certaines cétones, et spécialement des méthylcétones, conduit suivant les conditions opératoires, soit aux cétones β-alcools, soit aux cétones α.β-éthyléniques :



Pour la bibliographie de ces condensations voir le travail de l'auteur (1).

On pouvait se demander s'il n'était pas possible, étant donnée une méthylcétone R.CH^2.CO.CH^3, de trouver les conditions expérimentales conduisant aux deux cétones α.β-éthyléniques possibles :



Nous avons précisement montré sur la méthyléthylcétone que les deux cétones isomères pouvaient être obtenues (2), mais seulement dans ce cas ; les homologues de la méthyléthylcétone conduisant toujours quels que soient les réactifs employés, à la même cétone éthylénique, celle du type I. Signalons que Ghiorghiu (3) avait pressenti que la méthyléthylcétone donnait, avec l'acide chlorhydrique, une cétone éthylénique du type II, mais ne l'avait pas démontré et que le mémoire de Abott, Kon et Satchell (4) signalant le même fait, parût au moment où notre travail expérimental était terminé et que nous l'ignorions quand nous publiâmes nos premiers résultats (2).

Signalons aussi, que Abott, Kon et Satchell (4) ont montré que la double liaison pouvait se déplacer de la position α-β à la position β-γ sous l'action de certains réactifs.

Enfin, une seconde question se posait : étant donnée une méthylcétone, quelle pouvait être l'influence de la longueur de la chaîne

(1) *Thèse Université Lyon*, 1930.
(2) *Bull. Soc. chim.* 1929, t. **45**, p. 200.
(3) *Bull. Acad. Roum.*, 1922-1923, t. **5-6**, p. 68.
(4) *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2514.

ou de sa structure sur la condensation ? Nous y avons répondu en étudiant la condensation, par l'acide chlorhydrique, d'un certain nombre de méthylcétones à chaîne droite et aussi la condensation des différentes méthylbutylcétones.

Après avoir constaté que l'acide chlorhydrique était un agent de condensation avantageux de certaines méthylcétones, nous avons expérimenté les acides bromhydrique et iodhydrique qui ont donné souvent d'excellents résultats dans des cas où les autres agents de condensation étaient sans action (5).

I. *Emploi de l'acide chlorhydrique.*

A. *Méthylcétones aliphatiques.*

L'action condensante de l'acide chlorhydrique, utilisée jusqu'à présent par différents chimistes, n'avait jamais été faite systématiquement, c'est pourquoi nous avons repris cette étude, sur la méthyléthylcétone, en recherchant l'influence de la quantité d'acide, de la durée de la condensation et dans quelques cas de la température.

Avec toutes les cétones étudiées, il se fait un dérivé chloré intermédiaire qui a pu être isolé, à l'état pur, dans le cas de la méthyléthylcétone.

Pour déterminer le rendement en cétone éthylénique nous traitons le produit réactionnel d'abord par l'eau, puis par la soude diluée ; on le fait ensuite bouillir, à reflux, avec une solution méthylalcoolique de soude, en quantité calculée d'après sa teneur en chlore ; enfin, après lavage et dessiccation, on le rectifie, soit sous pression normale, soit sous pression réduite.

Conditions optima.

Pour la méthyléthylcétone, nous avons obtenu les résultats réunis dans le tableau suivant :

N° de l'essai	Cétone employée en gr.	Acide employé en gr.	Rapport mol.	t	Temps (heures)	Rend^t 0/0 de la théorie	K	Observations
1	432	55	4	2°	48	50	12,2	
2	»	110	2	»	»	80	30,4	Quantités théoriques de réactifs.
3	»	148	1,5	»	»	83	38,8	
4	»	185	1,2	»	»	82	38	
5	»	144	1,5	»	»	77,4	33	Ajouté 120 gr, $CaCl^2$.
6	»	154	1,43	25	»	75	43,3	
7	»	140	1,56	25	144	74	46	On trouve un peu de produits phoroniques.

(5) GRIGNARD et COLONGE, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1349.

On déduit :

1° Pour une température constante de 2°, la quantité de cétone transformée en cétone éthylénique est proportionnelle à la quantité d'acide chlorhydrique mis en œuvre, jusqu'à ce que le rapport moléculaire $A = \frac{\text{cétone}}{\text{acide}}$ atteigne 1,5. Si on augmente la quantité d'acide, de telle sorte que A devienne inférieur à 1,5, la quantité de cétone éthylénique, ou encore le pourcentage de cétone transformée (désigné par K dans le tableau), n'augmente plus ;

2° Pour des valeurs de A voisines de 1,5, K passe de 38 à 43 quand la température s'élève de 2° à 25°, la durée de la condensation restant la même ;

3° A température constante (25°) et pour des valeurs de A voisines de 1,5, K reste constant, même si la durée de la condensation passe de 48 heures à 144 heures ; il y a seulement formation d'un peu de produits plus condensés.

4° L'addition d'un desséchant, tel que le chlorure de calcium n'augmente pas K.

Les conditions optima de condensation sont donc :

Rapport moléculaire....... $\frac{\text{Cétone}}{\text{Acide}}$	= 1,5
Température........................	25°
Temps..............................	48 heures.

Influence de la longueur de chaîne.

Les autres cétones ont été condensées dans les conditions trouvées précédemment et nous avons pu dresser, pour les méthylcétones aliphatiques, à chaîne droite, le tableau suivant qui indique pour chaque cétone la valeur de K, c'est-à-dire le pourcentage de cétone condensée ; ce coefficient ne tient pas compte de la cétone récupérée, le rendement en cétone éthylénique lui est donc toujours supérieur.

Diméthylcétone..................	67 (1)
Méthyléthylcétone....................	44
Méthyl-*n*-propylcétone..............	27
Méthyl-*n*-butylcétone...............	19
Méthyl-*n*-amylcétone................	14
Méthyl-*n*-nonylcétone...............	15

Observations (1). Dans ce cas nous n'avons pu réaliser le rapport A égal à 1,5 ; il a été de 1,75, le point de saturation de la cétone par ClH étant atteint.

On constate donc que le coefficient de transformation décroît à mesure que la condensation en carbone augmente, jusqu'à la méthyl-*n*-amylcétone, puis il devient constant.

Influence de la structure de la chaîne.

Cette influence a été étudiée sur les méthylbutylcétones, nous avons obtenu :

Méthyl-*n*-butylcétone................	19
Méthyl-isobutylcétone................	19
Méthyl-sec.butylcétone..............	0
Méthyl-tertiobutylcétone.............	0

En conséquence, seules les méthylcétones allphatiques qui ont le second radical primaire sont condensables par l'acide chlorhydrique.

B. *Cétones à radicaux polycarbonés.*

En travaillant toujours dans les mêmes conditions, sur la diéthylcétone et sur la di-*n*-propylcétone, nous avons obtenu :

Diéthylcétone........................	2 à 3
Dipropylcétone.......................	0

L'acide chlorhydrique ne condense donc pratiquement pas les cétones à radicaux polycarbonés.

C. *Cétones mixtes.*

L'étude a porté sur l'acétophénone, la propiophénone et la méthylbenzylcétone, nous avons obtenu :

Acétophénone.........................	29 (1)
Propiophénone........................	0
Méthylbenzylcétone...................	40

Observations (1). En tenant compte du triphénylbenzène formé concurremment à la cétoue éthylénique.

Par conséquent, l'acide chlorhydrique condense les cétones mixtes à condition qu'elles soient en $CO\text{-}CH^3$.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

Diméthylcétone.

348 gr. (6 mol.) de cétone pure sont traités par l'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation, soit 124 gr. ($3^{mol},4$) ; on maintient la température à 25° ; le rapport A est donc de 1,75 environ.

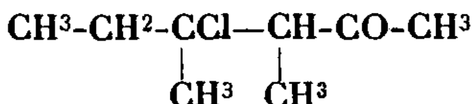
On a finalement obtenu 170 g. d'oxyde de mésityle et 26 g. de résidu.

Le dérivé chloré intermédiaire n'est pas stable ; il est détruit par l'eau et les solutions alcalines.

Méthyléthylcétone.

Cette cétone a été retirée des huiles d'acétone résiduaires de la fabrication de l'acétone par pyrolyse de l'acétate de calcium gris, provenant de la distillatton sèche du bois ; elle bout à 78-80°.

Diméthyl-3.4-chloro-3-hexanone-5.



La formation d'un dérivé chloré, au cours de la condensation des cétones par l'acide chlorhydrique ou par d'autres composés susceptibles de fournir ClH, ne semble avoir été signalée que très rarement. Descudé (6), puis Thoms et Mannich (7) ont signalé de telles combinaisons, mais n'ont pas obtenu de produits purs; Wallach (8) a décrit les produits chlorés et bromés obtenus par action des hydracides sur la cyclohexanone et la méthylcyclohexanone-1.3.

Nous avons isolé un produit défini, bouillant à point fixe et donnant à l'analyse un pourcentage de chlore convenable.

On le prépare de la façon suivante :

Dans un ballon à fond plat, on place 432 g. (6 mol.) de méthyléthylcétone; on y introduit, tout en maintenant la température aux environs de 25°, 143 g. d'acide chlorhydrique sec, en 3 heures; la liqueur brune est abandonnée 48 heures à la température du laboratoire, puis elle est traitée par 400 cc. d'eau. lentement et en refroidissant; la couche supérieure est ensuite décantée et séchée sur chlorure de calcium. On rectifie sous 55 mm. et on obtient :

30–108°	55 gr.
108–110°	235
Résidu	30

La fraction 108-110° constitue un liquide incolore, à odeur légèrement piquante; elle se colore en rose 24 heures après la distillation, puis elle brunit peu à peu.

Le point d'ébullition ne peut être pris sous pression ordinaire car une violente décomposition en acide chlorhydrique et cétone éthylénique se produit dès que la température atteint 160°.

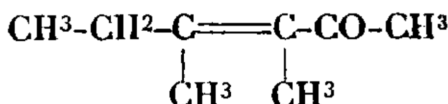
$d_4^{20} = 0,988$: $n_D^{20} = 1,4481$.

R. M. observée : 44,07 ; calculée : 44,02.

Trouvé : Cl 0/0, 21,6 ; calculé pour $C^8H^{15}OCl$: 21,84.

Les agents alcalins, le butylate de sodium, l'acétate de potassium en solution acétique, conduisent à la cétone éthylénique correspondante.

Diméthyl-3.4-hexénone-3.5.

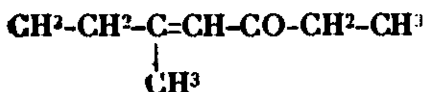


La condensation de la méthyléthylcétone a été bien souvent expérimentée cependant, aucun chercheur, à l'exception de Ekeley et Warren-Howe, n'a établi la constitution des produits obtenus.

(6) *Ann. de Ch.*, 1903. t. **29**, p. 494.
(7) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2555.
(8) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1595 et 1907, t. **40**, p. 70.

Schramm (9) utilise le sodium comme agent de condensation; Descudé (6) le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure de zinc; Barbier et Léser (10) l'acide chlorhydrique; Bodroux et Taboury (11) le carbure de calcium; Ghiorghiu (3) l'acide chlorhydrique; Franke et Köhler (12) la lessive de soude, la potasse alcoolique et l'éthylate de sodium; Grignard et Fluchaire (13) les alcoolates magnésiens mixtes; Porlezza et Gatti (14) l'hydrure de calcium; Ekeley et Warren-Howe (15) l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'éthylate de sodium; Petrow (16) l'alumine; enfin, Abott, Kon et Satchell (4) l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et les alcoolates alcalins.

Ekeley et Warren-Howe, pour montrer la constitution de la cétone éthylénique en C^8 obtenue, l'oxydent par le permanganate de potassium: ils caractérisent l'acide carbonique, l'acide propionique et pas trace d'acide acétique; aussi attribuent-ils à cette cétone la formule d'une méthyl-3-hepténone-3,5:



$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}\text{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

et admettent qu'il ne se forme qu'une seule cétone, malgré l'emploi d'agents de condensation acides et alcalins.

D'autres auteurs, en particulier, Bodroux et Taboury, Franke et Köhler, Grignard et Fluchaire, attribuent également la formule précédente à la cétone éthylénique, sous prétexte qu'elle ne donne ni combinaison bisulfitique, ni la réaction iodoformiqae.

Jugeant d'une part, l'oxydation de Ekeley insuffisante pour montrer la constitution de la cétone éthylénique et d'autre part, estimant qu'il y avait lieu de rechercher la cause des différences mentionnées dans la littérature, au sujet des produits de condensation de la méthyléthylcétone (semicarbazone de Barbier et Léser différente de celles des autres auteurs), nous avons repris ces condensations avec différents agents et nous avons montré que l'acide chlorhydrique et les acides halogénés donnent une cétone éthylénique différente de celle obtenue par les agents alcalins; dans le premier cas on a la *diméthyl-3.4-hexénone-3.5*; dans le second, la *méthyl-3-hepténone-3.5*. Abott, Kon et Satcheli (4) sont arrivés aux mêmes conclusions en montrant, de plus, que la double liaison pouvait, dans les deux cétones, migrer en β-γ.

Le tableau suivant donne les caractéristiques des produits obtenus par les principaux auteurs; on remarque que la cétone préparée par Barbier et Léser se différencie nettement des autres.

(9) *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 1581.
(10) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 278.
(11) *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 831.
(12) *Lieb. Ann.*, 1923, t. 314, p. 306.
(13) *Ann. de Ch.*, 1928, t. 9, p. 5.
(14) *Gazz. chim. ital.*, 1925, t. 55, p. 224.
(15) *Am. chem. Soc.*, 1925, t. 45, p. 1917.
(16) *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 2548.

Auteurs	Agents de condensation	Pt Ebull.	Densité	n_D	Oxime	Sem carb
Barbier et Léser.....	Acide chlorhydrique	158-160°		1,4463		F 167-
Bodroux et Taboury.	Carbure de calcium	164-166°	0,853 (25°)	1,4497 (18°)		F 114-
Franke et Köhler....	Ethylate de sodium	167-168°			E_{10} = 103-104	
Ekeley, Warren-Howe...........	Acides HCl et SO^4H^2 / Ethylate de sodium	158-160°$_{625}$	0,8628 (20°)	1,4453 (20°)	E_{17} = 132-137	F. 1
Grignard et Fluchaire.	Alcoolates magnesiens	167°	0,851 (15°)	1,4469 (15°)		F. 1

Préparation. — Quand on traite la cétone chlorée précédemment décrite par la soude méthylalcoolique, en quantité calculée, à reflux, puis qu'on lave à l'eau, sèche et rectifie, on obtient un liquide presque incolore, à odeur fruitée, bouillant à 157-159° sous pression normale.

Trouvé : C 0/0, 75.9 ; H 0/0, 11,2 ; calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 7,2 ; H 0/0, 11,1.

$d_4^{15} = 0,866$; $n_D^{15} = 1,4476$.

R. M. observée : 38,91 ; calculée : 38,68.

Semicarbazones. — La semicarbazone brute fond à 145° ; en faisant plusieurs cristallisations dans le tétrachlorure de carbone, additionné d'un peu de chloroforme, on obtient un produit fondant vers 180° ; une recristallisation en milieu alcoolique dilué, amène ce point de fusion à 182°.

Trouvé : N 0/0, 22,8 ; calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95.

En concentrant les eaux mères de la préparation, on obtient un précipité cristallin, beaucoup plus soluble dans l'alcool que le premier dépôt ; par recristallisation dans l'alcool éthylique à 50 0/0 on obtient une deuxième semicarbazone fondant à 142°.

Trouvé : N 0/0, 22,3; calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95.

Abott, Kon et Satchell (*loc. cit.*) ont obtenu également deux semicarbazones de cette cétone, l'une fondant à 186°, l'autre à 166°.

Constitution de la cétone éthylénique.

Pour montrer que nous sommes bien en présence de la diméthyl-3.4-hexénone-3.5, nous avons prouvé :

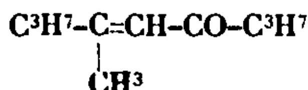
1° La présence du groupement $-CO-CH^3$ par oxydation hypochloreuse et par coupure du phénylcarbinol correspondant ;

2° la place de la double liaison par oxydation permanganique ;
3° L'enchaînement carboné par synthèse de la cétone saturée correspondante.

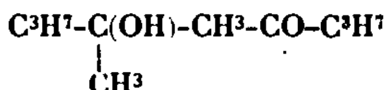
L'exposé de ces travaux fera l'objet d'un prochain mémoire.

Méthylpropylcétone.

Cette cétone a déjà été condensée par Descudé (17) qui obtint une cétone éthylénique bouillant à 196-200°, à laquelle il attribua la constitution de la méthyl-4-nonénone-4.6 :



Franke et Köhler (12) par action de la lessive de soude concentrée à froid, préparèrent de très petites quantités du cétol :



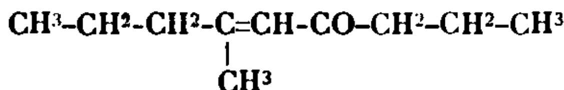
et à l'aide de l'éthylate de sodium, la méthyl-4-nonénone-4.6, bouillant à 198-204°.

Locquin et Sung (18) ont obtenu, accessoirement, une cétone éthylénique $C^{10}H^{18}O$, en faisant agir l'amidure de sodium sur la méthylpropylcétone; ils n'en donnèrent pas la constitution, émettant l'hypothèse de la formation possible des deux isomères.

Plus récemment, Grignard et Fluchaire (13) condensèrent la méthylpropylcétone, à l'aide des alcoolates magnésiens mixtes, ils obtinrent, avec de bons rendements, le cétol qui, par déshydratation, fournit la cétone éthylénique bouillant à 202° et à laquelle ils attribuèrent la constitution de la méthyl-4-nonénone-4.6.

En employant des agents de condensation variés (ClH, méthylate de sodium, baryte, butylate bromomagnésien) nous n'avons obtenu, contrairement à ce qui a lieu avec la méthyléthylcétone, que la méthyl-4-nonénone-4.6 ou son cétol ; c'est-à-dire que la condensation a toujours lieu suivant le schéma I (v. page 426).

Méthyl-4-nonénone-4.6.



Dans 430 g. de cétone (pt ébull. 101-103°), on dissout 125 g. d'acide chlorhydrique sec ; on abandonne 48 heures à 20°C ; le liquide brun est ensuite traité par 150 cc. d'eau, la couche légère est décantée et séchée sur chlorure de calcium ; la méthylpropylcétone non transformée est distillée sous 55 mm. et le résidu est

(17) *Ann. de Ch.*, 1903, t. 29, p. 314.
(18) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 15, p. 604.

rectifié sous 8 mm.; on obtient ainsi une fraction passant à 94-97° et pesant 145 g.

Cette fraction constitue un liquide légèrement coloré en rose qui brunit peu à peu ; il fume légèrement à l'air ; $d_4^{0} = 0{,}942$.

Le dosage du chlore indique une teneur de 16,1 0/0 alors que la formule $C^{10}H^{19}OCl$ exige 18,3 0/0.

La méthyl-4-chloro-4-nonanone-6 se décompose donc partiellement au cours de la distillation sous vide.

Pour obtenir la cétone éthylénique, il suffit de faire bouillir, à reflux, ce dérivé chloré avec une solution alcoolique de soude, puis de précipiter par l'eau, de sécher et de rectifier; on obtient, sous 6 mm., 105 g. de cétone bouillant à 76-77°; le coefficient de transformation est de 27 0/0 et on récupère 270 g. de cétone initiale.

Trouvé : C 0/0, 77,8 ; H 0/0, 11,8 ; calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,92 ; H 0/0, 11,69.

$d_4^{15} = 0{,}867$; $n_D^{15} = 1{,}4508$.

R. M. observée : 47,80 ; calculée : 47,92.

Le point d'ébullition, pris sous pression normale, est de 198-200°.

Cette cétone éthylénique ne donne ni semicarbazone, ni combinaison bisulfitique.

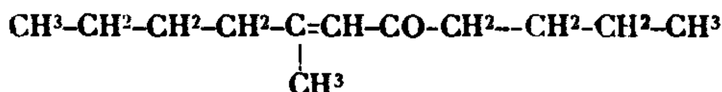
La constitution a été établie par oxydation permanganique et aussi par oxydation chromique de la cétone saturée correspondante (voir un mémoire ultérieur).

Méthyl-n-butylcétone.

Cette cétone a été préparée par saponification du *n*-propylacétylacétate d'éthyle, selon le procédé de Bouveault et Locquin (19).

Dans 230 g. de cétone on dissout 55 g. d'acide chlorhydrique sec ; après le traitement habituel on récupère 145 g. de cétone initiale et 40 gr. de cétone éthylénique bouillant à 123-124° sous 18 mm.

Méthyl-5-undécénone-5.7.



liquide jaune, peu odorant.

Substance : 0gr,2405 ; CO^2, 0gr,6940 ; H^2O, 0gr,2673 ; — Trouvé : C 0/0, 78,7 ; H 0/0, 12,3. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O$: C 0/0, 79,12 ; H 0/0, 12,09.

$d_4^{17} = 0{,}850$; $n_D^{17} = 1{,}4540$.

R. M. observée : 57,97 ; calculée : 57,16.

Cette cétone n'a pas fourni de semicarbazone.

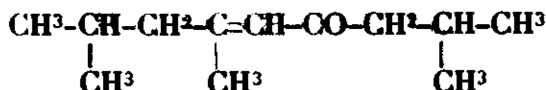
Méthylisobutylcétone.

Cette cétone a été obtenue par hydrogénation de l'oxyde de mésityle sur le noir de platine.

(19) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1156.

200 g. de cétone et 48 g. d'acide chlorhydrique ont donné 35 gr. de cétone éthylénique bouillant à 95-96° sous 7 mm.

Triméthyl-2.4.8-nonénone-4.6.



Liquide incolore, odorant déjà préparé par Bodroux et Taboury (20) et par Grignard et Fluchaire (13).
$d_4^{15} = 0,842$; $n_D^{15} = 1,4510$.
R. M. observée : 58,2 ; calculée : 57,16.

Méthyl-sec.-butylcétone.

Cette cétone a été préparée par hydrogénation catalytique, sur le noir de platine, de la méthyl-3-penténone-2.4 que nous décrirons dans un prochain mémoire.
L'acide chlorhydrique est sans action sur elle.

Méthyl-tertio-butylcétone.

Préparée par déshydratation de la pinacone suivant lo procédé de Richard et Langlais (21) ; elle n'a donné lieu à aucune condensation par l'acide chlorhydrique.

Méthyl-n-amylcétone.

Cette cétone a été préparée par hydrogénation catalytique de la butylidèneacétone, elle-même obtenue en condensant le butanal sur l'acétone, puis déshydratation du cétol par la méthode de Grignard et Dubien (22).
70 g. de cétone et 15 g. d'acide chlorhydrique ont donné 9 g. de cétone éthylénique bouillant à 146-149° sous 30 mm.
Liquide jaune, presque inodore, déjà décrit par Grignard et Fluchaire.
$d_4^{15} = 0,849$; $n_D^{15} = 1,4580$.
R. M. observée : 67,50 ; calculée : 66,39.

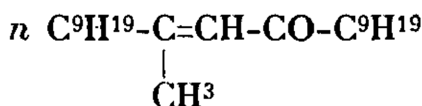
Méthyl-nonylcétone.

Cette cétone a été retirée de l'essence de rue d'Algérie « cristallisante » qui en contient environ 90 0/0.
170 gr. traités par 26 g. d'acide chlorhydrique ont donné, après

(20) *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 5, p. 950.
(21) *Bull. Soc., chim.*, 1910, t. 7, p. 459.
(22) *Ann. de Ch.*, 1924, t. 2, p. 287.

traitement habituel, 135 gr. de cétone régénérée et 24 g. de produit de condensation bouillant à 228-232° sous 20 mm.

D'après Thoms et Mannich (23) qui firent cette même condensation, ce produit répondrait à la constitution suivante :



$$n\ C^9H^{19}\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CO\text{-}C^9H^{19}$$

Il distille encore à 211-213° sous 11 mm. et forme un liquide incolore.

$d_4^{14} = 0{,}854$; $n_D^{14} = 1{,}4637$.

R. M. observée : 103,98 ; calculée : 103,34.

Acétophénone.

La condensation de cette cétone a déjà été étudiée par Delacre (24), Henrich (25) et Köhler (26) ; il y a formation de dypnone et d'un peu de triphénylbenzène.

120 g. de cétone traités par 24 g. d'acide chlorhydrique ont donné, après traitement habituel, 17 g. de dypnone distillant à 213-218° sous 17 mm. et 15 g. d'un résidu visqueux qui, traité par un peu d'acétone a donné des cristaux jaune clair fondant à 168-169°, point de fusion du triphénylbenzène.

Méthylbenzylcétone.

Elle a été préparée par catalyse d'un mélange de 3 molécules d'acide acétique et d'une molécule d'acide phénylacétique sur l'oxyde mangaueux à 400°.

Un seul essai de condensation de cette cétone a été signalé par Goldschmidt et Knöpfer (27) qui obtinrent un carbure $C^{27}H^{24}$ en essayant de condenser le benzaldéhyde avec cette cétone, en présence d'acide sulfurique :



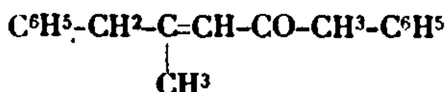
$$3C^9H^{10}O = 3H^2O + C^{27}H^{24}$$

En traitant 150 g. de cette cétone par 25 g. d'acide chlorhydrique vers + 5°, puis en suivant le processus habituel nous avons obtenu 57 g. de cétone éthylénique bouillant à 215-220° sous 27 mm. et 8 g. de résidu indistillable.

En rectifiant une seconde fois sous 11 mm., on obtient un liquide, légèrement coloré en jaune, bouillant à 193-196°.

(23) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2555.
(24) *Bull. Acad. Belg.*, t. **20**, p. 467.
(25) *Mon. f. Ch.*, 1904, t. **25**, p. 431.
(26) *Am. Journ.*, 1904, t. **31**, p. 658.
(27) *Mon. f. Ch.*, 1897, t. **18**, p. 444.

Méthyl-4-diphényl-1.5-penténone-3.2.



Substance : $0^{gr},2422$; CO^2, $0^{gr},7636$: H^2O, $0^{gr},1618$. — Trouvé : C 0/0, 86,0 ; H 0/0, 7,42. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O$: C 0/0, 86,4 ; H 0/0, 7,2.

$d_4^{22} = 1,018$; $n_D^{22} = 1,5880$.

R. M. observée : 80,29 ; calculée : 77,66.

Sa constitution a été démontrée par oxydation permanganique qui a donné de l'acide benzoïque, de l'acide carbonique et de petites quantités d'acide acétique.

Propiophénone.

La condensation par l'acide chlorhydrique n'a pas lieu.

Diéthylacétone.

Essai normal. 150 g. de cétone traités par 43 g. d'acide chlorhydrique ont fourni, après traitement habituel, 5 g. de produits de condensation que nous n'avons pas rectifiés.

Essai à 100°. 110 g. de cétone et 30 g. d'acide chlorhydrique ont été chauffés dans une bouteille de verre très épais, au bain-marie, pendant 8 heures. On a obtenu 12 g. de produits de condensation passant entre 180 et 185° sous pression normale ; soit un coefficient de transformation de 12 0/0.

Notons que la diéthylcétone a été condensée par Ekeley et Charpentier (28) au moyen de l'éthylate de sodium avec formation de très peu de cétone éthylénique et de beaucoup de produits phoroniques, et par Grignard et Fluchaire (13) au moyen du butylate bromomagnésien avec formation de 8 0/0 du cétol correspondant.

Dipropylcétone.

Cette cétone a été préparée à partir d'un produit commercial en contenant de fortes proportions (29), distillant entre 140 et 155° ; nous l'avons d'abord privé de tous les produits combinables au bisulfite de sodium, puis nous l'avons rectifié et avons considéré comme butyrone pure ce qui passait entre 141 et 145°. Cette fraction traitée par le chlorhydrate de semicarbazide ne donnait qu'une seule semicarbazone fondant à 133-134°.

Essai normal. 170 g. de cétone traités par 36 g. d'acide chlorhydrique n'ont pas donné de produit de condensation.

Essai à 100°. 130 g. de cétone et 26 g. d'acide, chauffés dans une bouteille en verre épais, au bain-marie, pendant 8 heures, ont donné 8 g. de produits de condensation non rectifiés.

(28) *J. Am. chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 446.

(29) Ce produit nous a été gracieusement offert par la Société « Le Kétol », nous la remercions bien sincèrement.

Essai à 150°. 228 g. de cétone et 46 g. d'acide placés dans un autoclave émaillé de 2 litres de capacité, chauffé au bain d'huile à 150°, pendant 10 heures, ont donné 25 gr. de produits de condensation distillant entre 150 et 170° sous 20 mm.

Signalons que la butyrone a été condensée par Grignard et Fluchaire au moyen du butylate bromomagnésien, 4 à 5 0/0 de produits de condensation furent formés.

II. — *Emploi de l'acide bromhydrique.*

L'acide bromhydrique n'a été utilisé que par Wallach (30) qui condensa la méthylcyclohexanone-1-3.

Il paraissait intéressant de rechercher l'influence du poids atomique de l'halogène sur la condensation ; pour obtenir des résultats comparatifs, nous avons employé des proportions moléculaires, de cétones et d'hydracide, semblables à celles utilisées avec l'acide chlorhydrique.

Les cétones bromées intermédiaires sont encore moins stables que les dérivés chlorés correspondants.

Des quelques essais effectués il résulte :

1° Que le coefficient de transformation en cétone éthylénique est plus élevé avec l'acide bromhydrique qu'avec l'acide chlorhydrique quand on condense les méthylcétones aliphatiques à chaîne droite ; on a en effet :

	ClH	BrH
Méthyléthylcétone	46	67
Méthylpropylcétone	27	60

2° Que l'acide bromhydrique condense avantageusement les méthylcétones à radical secondaire, telle que la méthylsec. butylcétone et les cétones à radicaux polycarbonés telles que la butyrone et la propiophénone ; on a en effet :

	ClH	BrH
Méthyl-sec.butylcétone	0	40
Propiophénone	0	22
Butyrone	0	26

3° Que les cétones du type pinacoline ne se condensent pas.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

L'acide bromhydrique a été préparé par action du brome sur le toluène, à 45°, en présence de fer ; il a été débarrassé du brome par passage sur du phosphore rouge imprégné d'acide phosphorique concentré.

Méthyléthylcétone.

Dans 270 g. de cétone on dissout 200 g. d'acide bromhydrique. On obtient finalement 160 g. de cétone éthylénique bouillant à 156-159°.

(30) *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1595.

Cette cétone donne une semicarbazone fondant à 181°, c'est donc bien la diméthyl-3.4-hexénone-3.5 déjà obtenue avec l'acide chlorhydrique.

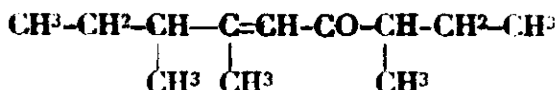
Méthylpropylcétone.

On utilise 258 g. de cétone et 162 g. d'acide ; on obtient 140 g. de cétone éthylénique, distillant à 195-200°.

Méthylsec.-butylcétone.

Dans 74 g. de cétone on dissont 40 g. d'acide et l'on obtient 27 g. de produit de condensation bouillant à 218-220°, soit un coefficient de transformation de 40 0/0.

Triméthyl-3.6.7-nonénone-5.4.



Liquide jaune clair, d'odeur agréable.

Substance: 0gr,2004 ; CO^2, 0gr,5798 ; H^2O, 0gr,2215. — Trouvé : C 0/0, 78,9 ; H 0/0, 12,3. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O$: C 0/0, 79,12 ; H 0/0, 12,09.

$d_4^{16,5} = 0.856$; $n_D^{16,5} = 1,4522$.

R. M. observée : 57,37 ; calculée : 57,16.

La constitution de cette cétone paraît peu douteuse.

Méthyltertiobutylcétone.

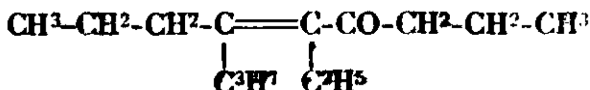
La condensation n'a pas lieu.

Dipropylcétone.

Nous avons vu que la butyrone avait été condensée par Geignard et Fluchaire au moyen du butylate bromomagnésien ; en utilisant un tiers de molécule de butylate et 100 g. de butyrone, ils obtinrent au bout de 12 jours, 5 g. de cétol qui, par déshydratation, conduisit à la cétone éthylénique ; le rendement en produit de condensation est très faible ; nous allons voir que l'acide bromhydrique est autrement actif.

Dans 114 g. de butyrone on dissout 54 g. d'acide bromhydrique ; on obtient 28 g. de cétone éthylénique distillant entre 136-139° sous 30 mm. et 4 g. de résidus ; on régénère, en outre, 72 gr. de butyrone.

Ethyl-5-propyl-4-nonénone-4.6.



Liquide très légèrement coloré en jaune ; odeur faible.

Substance : 0gr,2114 ; CO^2, 0gr,6104 ; H^2O, 0gr,2382. — Trouvé :

C 0/0, 78,75 ; H 0/0, 12,5. — Calculé pour $C^{14}H^{26}O$: C 0/0, 80,0 ; H 0/0, 12,38.

$d_4^{20} = 0,856$; $n_D^{20} = 1,4510$.

R. M. observée : 66,05 ; calculée : 66,39.

Propiophénone.

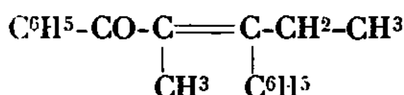
200 g. de cette cétone et 70 g. d'acide bromhydrique ont donné 35 g. d'un produit passant à 204-205° sous 12 mm. et 6 gr. de résidus.

La fraction 204-205° constitue un liquide jaune foncé, très visqueux, qui abandonne des cristaux au bout d'une huitaine de jours ; ces cristaux, lavés à l'éther de pétrole, fondent vers 75° ; ils sont très solubles, même à froid, dans tous les solvants organiques usuels, sauf l'éther de pétrole.

Substance : 0gr,1630 ; CO^2, 0gr,5134 ; H^2O, 0gr,1005. — Trouvé : C 0/0, 85,9 ; H 0/0, 6,85. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O$: C 0/0, 86,4 ; H 0/0, 7,2.

Ce produit serait donc la :

Méthyl-2-diphényl-1.3-penténone-2.1.



III. — *Emploi de l'acide iodhydrique.*

Comme agent de condensation des cétones, l'acide iodhydrique n'a pas été signalé ; d'après les résultats obtenus avec l'acide bromhydrique on pouvait espérer que l'acide iodhydrique donnerait encore mieux ; en fait, les cétones condensées par les autres hydracides l'ont été avec des coefficients encore plus élevés, mais celles qui résistèrent restèrent passives avec IH.

Avec la méthylpropylcétone le coefficient de transformation s'élève à 74 0/0, tandis que la pinacoline reste inchangée.

IV. — *Conclusions.*

Au cours de cette étude nous avons montré que les acides halogénés étaient des agents de condensation avantageux des cétones.

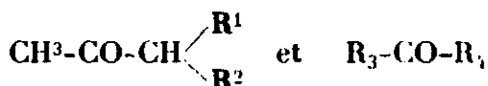
Nous avons reconnu que l'activité de l'acide croît avec le poids atomique de l'halogène et que le champ de la réaction est notablement étendu dès qu'on emploie l'acide bromhydrique.

Par une étude systématique sur la méthyléthylcétone, nous avons recherché l'influence de la quantité d'acide, de la durée de la condensation et de la température, et nous avons indiqué les conditions optima de l'emploi de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique s'est montré capable de condenser toutes

les méthylcétones dans lequelles le second radical est primaire ou aromatique ; dans la série des méthylcétones à chaîne droite, le pourcentage de cétone transformée en cétone éthylénique décroît, au fur et à mesure que la condensation en carbone augmente et semble se fixer à 15 0/0 à partir de la méthyl-*n*-amylcétone.

L'acide bromhydrique, et sans doute, mieux encore l'acide iodhydrique, permettent de condenser les cétones qui résistent, pratiquement, d'une façon absolue, à l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire les cétones des types :



R_3 et R_4 étant des radicaux polycarbonés dont l'un peut être un phényl. Les cétones appartenant à ces deux types sont très peu ou pas condensées par les alcoolates magnésiens mixtes.

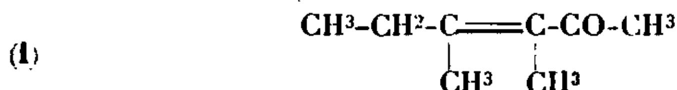
Enfin, les méthylcétones dont l'autre radical est tertiaire, comme la pinacoline, résistent aux trois acides et aussi (expérience inédite) aux alcoolates magnésiens mixtes.

Ecole de Chimie industrielle de Lyon et
Société de Produits chimiques de Clamecy (Nièvre).

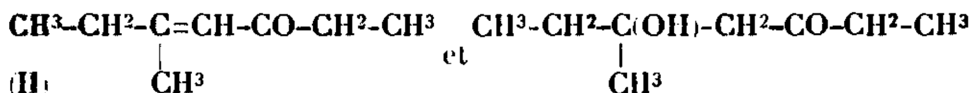
N° 44. — Sur quelques composés dérivés de la méthyléthylcétone et de ses produits de condensation; par J. COLONGE.

(8.1.1931.)

Nous avons montré, dans le précédent mémoire, que la méthyléthylcétone condensée par les acides halogénés donnait la diméthyl-3.4-hexénone-3.5 :



tandis que sous l'action des agents de condensation alcalins, elle conduisait soit à la méthyl-3-hepténone-3.5, soit à son cétol :



La constitution de ces deux cétones éthyléniques a été établie de la façon suivante :

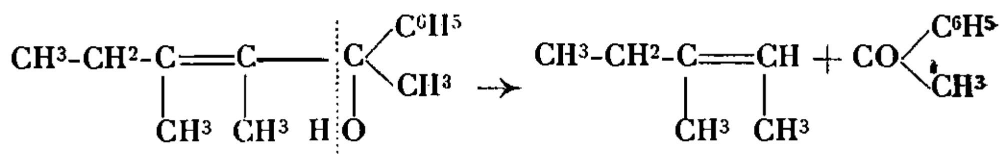
1° L'oxydation permanganique de la cétone I conduit à la méthyléthylcétone et à l'acide acétique.

L'oxydation permanganique de la cétone II fournit de la méthyléthylcétone, de l'acide carbonique, de l'acide propionique et très peu d'acide acétique.

2° L'oxydation hypochloreuse de la cétone I donne du chloroforme et un acide en C^7, tandis que celle de la cétone II ne donne que des traces de chloroforme et des produits, non définis, résultant de la fixation de l'acide chlorhydrique sur la cétone.

3° L'oxydation chromique des cétones saturées, résultant de l'hydrogénation catalytique des cétones éthyléniques, fournit pour la cétone I presque uniquement de l'acide acétique et pour la cétone II de l'acide acétique et un acide en C^6.

4° La coupure cétonique du phénylcarbinol, résultant de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la cétone I, fournit de l'acétophénone, preuve que la cétone éthylénique est en -CO-CH^3 :



5° Les cétones saturées ont été reproduites synthétiquement.

Préparation de la diméthyl-3.4-hexénone-3.5.

Voir le mémoire précédent.

Préparation de la méthyl-3-hepténone-3.5.

1° Par le méthylate de sodium.

Les alcoolates, et spécialement l'éthylate de sodium, ont été souvent employés pour la condensation des cétones: dans le cas de la méthyléthylcétone, Franke et Köhler, Ekeley et Warren-Howe, Abott, Kon et Satchell (voir les références au mémoire précédent) l'utilisèrent.

La réaction est brutale et il se fait très souvent des produits phoroniques.

Dans 300 cc. d'alcool méthylique pur on dissout 23 g. de sodium; après refroidissement, on ajoute 400 g. de cétone; le mélange se colore en rouge, on le chauffe au bain-marie, à reflux, pendant deux heures, puis on abandonne pendant douze heures. Après neutralisation par l'acide sulfurique à 20 0/0, on traite par l'eau; la couche insoluble est lavée, séchée sur carbonate de potassium et rectifiée; on obtient finalement 100 g. environ de cétone éthylénique, bouillant à 163-164°.

Substance, $0^{gr},2015$: CO^2, $0^{gr},5615$; H^2O, $0^{gr},2013$. — Trouvé : C 0/0, 76,0; H 0/0, 11,1. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,19; H 0/0, 11,11.

d_4^{15} : 0,862 ; n_D^{15} : 1,4472

R. M. observée : 39,09 ; calculée : 38,68

2° Par déshydratation du cétol.

Le cétol, obtenu comme nous l'exposons plus loin, est déshy-

draté par distillation, sous pression ordinaire, en présence de 3 à 4 0/0 d'acide oxalique.

48 g. de cétol donnent 35 g. de cétone distillant à 162-164° sous 737 mm.

d_4^{15} : 0,861 ; n_D^{15} : 1,4473

R. M. observée : 39,12 ; calculée : 38,68

Semicarbazone. — Elle est très soluble dans tous les solvants organiques froids, mais très peu dans l'éther de pétrole.

Par recristallisation dans l'eau, additionnée d'un peu d'alcool méthylique, elle fond à 108°, puis finalement à 116°.

Substance : 0^{gr},1414 ; N, 29^{cc},2 à 25° et 754^{mm},5. — Trouvé : N 0/0, 22,9. — Calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95.

Cette semicarbazone a déjà été décrite par Bodroux et Taboury et par Grignard et Fluchaire ; Abott, Kon et Satchell prétendent qu'il existe deux semicarbazones fondant respectivement à 162° et 137°.

Semicarbazide-semicarbazone. — En employant une quantité double de chlorhydrate de semicarbazide et en opérant en solution aqueuse, on obtient, après plusieurs jours d'agitation, un produit gommeux qu'on lave à l'alcool méthylique froid ; on élimine ainsi la cétone et la semicarbazone normale. Le produit ainsi obtenu est insoluble dans tous les solvants usuels froids ou chauds ; pour le purifier, on le lave à l'eau, puis à l'alcool méthylique, finalement à l'éther et on le sèche sous vide sulfurique.

Projetés sur le bain de mercure, ces cristaux fondent vers 285°, en se décomposant, mais chauffés lentement au bain d'acide sulfurique, en tube capillaire, ils commencent à fondre vers 240°.

Substance, 0^{gr},1151 ; N, 44^{cc},8 à 25° et 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 32,0. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2N^6$: N 0/0, 32,55.

Ce composé avait déjà été signalé par Ekeley et Warren-Howe.

Préparation du cétol ou méthyl-3-heptanol-one-3.5.

1° Par le butylate bromagnésien.

En employant les conditions opératoires données par Grignard et Fluchaire, nous avons obtenu 55 g. de cétol à partir de 144 g. de méthyléthylcétone. Ces auteurs prétendent qu'au cours de l'action d'un alcoolate magnésien mixte sur une cétone, la condensation s'arrête parce que le cétol formé décompose l'alcoolate ; il était donc intéressant de savoir si en employant une molécule ou plus d'alcoolate pour deux molécules de cétone on n'obtiendrait pas un rendement plus élevé en cétol qu'en prenant, comme les auteurs précités, 0,6 molécule d'alcoolate.

En fait avec 144 g. de méthyléthylcétone (2 mol.) et 1,3 molécules de butylate bromagnésien nous avons obtenu 113 g. de cétol.

Le coefficient de transformation est donc passé de 38 à 78.

2° Par la baryte.

Nous avons appliqué le procédé de Kyriakidès ; on utilise un ballon surmonté d'un soxhlet et d'un réfrigérant. On place dans le

ballon 400 g. d'acétone, et 50 g. de baryte anhydre dans la cartouche du soxhlet; après 32 heures de marche on obtient 45 g. de cétol et après 50 heures, 66 g.

Signalons qu'avec l'acétone ordinaire, en opérant avec les mêmes poids de réactifs, la quantité de diacétonealcool formé après 32 heures de marche était de 300 g.; tandis qu'avec la méthylpropylcétone la quantité de cétol formé n'est que de 10 g.

Les conditions opératoires étant les mêmes (sauf, bien entendu, la température), les coefficients de transformation en cétol, pour les cétones expérimentées, sont les suivants :

Diméthylcétone....................	75
Méthyléthylcétone.................	11
Méthylpropylcétone................	2,5

Le cétol de la méthyléthylcétone constitue un liquide visqueux, incolore, peu odorant :

$$d_4^{15} : 0,931 ; \quad n_D^{15} : 1,4364$$

$$\text{R. M. observée} : 40,47 ; \quad \text{calculée} : 40,68$$

Semicarbazone du cétol. — Six grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 5 g. d'acétate de sodium anhydre sont dissous dans 40 cc. d'eau ; on ajoute 7 g. de cétol et 20 cc. d'alcool méthylique pur. La solution limpide est abandonnée à elle-même. Après 24 heures un léger louche apparaît ; après 15 jours, on remarque la présence de petits cristaux ; à ce moment, on place le tout dans un cristallisoir non fermé et, après 70 jours, on fait une récolte importante de cristaux, gros comme des grains de blé ; on les lave à l'eau et les sèche à l'air ; poids 6 grammes.

Bruts, ces cristaux fondent à 122° ; ils sont solubles dans l'eau froide, dans l'alcool méthylique et le benzène froids ; insolubles dans l'éther ordinaire et dans l'éther de pétrole.

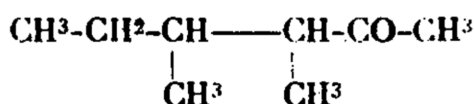
Recristallisés, de chaud à froid, dans le benzène, ils donnent de petites aiguilles fondant à 124°.

Substance, 0gr,2123 ; N, 38cc,2 à 7° et 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 21,5. — Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$: 20,9. — Calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95.

Notons que, jusqu'ici, on n'avait jamais réussi à préparer ce dérivé, on obtenait la semicarbazone de la cétone éthylénique, car le chauffage en milieu légèrement acide déshydratait le cétol.

Cétones saturées :

Diméthyl-3.4-hexanone-5.



L'hydrogénation catalytique de la cétone éthylénique correspondante a été réalisée dans les conditions suivantes : cétone éthylé-

nique : 42 g.; noir de platine : 4 g.; hydrogène absorbé : 8 litres; temps : 70 minutes. Après rectification, on obtient 31 g. de cétone saturée distillant à 152-154° :

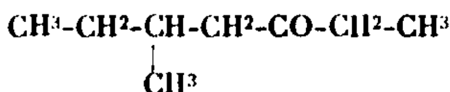
d_4^{15} : 0,833 ; n_D^{15} : 1,4186
R. M. observée : 38,87 ; calculée : 39,15

Semicarbazone. — Recristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole, elle fond à 119°.

Substance, 0gr,2432; N, 49cc,3 à 22° et 758 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,9. — Calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: 22,7.

Notons que cette cétone, bien qu'en -CO.CH^3, ne donne ni réaction iodoformique, ni combinaison bisulfitique.

Méthyl-3-heptanone-5.



Préparée de la même façon que la cétone précédente, elle constitue un liquide incolore, bouillant à 154-156° :

d_4^{15} : 0,825 ; n_D^{15} : 1,4158
R. M. observée : 38,91 ; calculée : 39,15

Semicarbazone. — Recristallisée dans l'eau, additionnée de 15 0/0 d'alcool méthylique, elle fond à 101°.

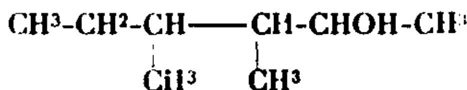
Substance, 0gr,2105; N, 43 cc. à 21° et 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 23,0. — Calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: 22,7.

Notons que cette dernière cétone a déjà été préparée par Bodroux et Taboury (1) et que Guerbet (2) a obtenu une méthylheptanone en oxydant l'alcool secondaire résultant de la condensation du butanol-2 à l'aide de son dérivé sodé.

Alcools saturés :

Ces alcools ont été préparés en hydrogénant d'abord les cétones éthyléniques par le sodium et l'éther humide et en terminant l'hydrogénation, du mélange d'alcools éthyléniques et saturés, catalytiquement sur le noir de platine.

Diméthyl-3.4-hexanol-5.



Liquide incolore, à odeur camphrée, bouillant à 164-167°.

Substance, 0gr,2221 ; CO^2, 0gr,5995; H^2O, 0gr,2614. — Trouvé :

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 5, p. 950.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. 7, p. 208.

C 0/0, 73,6; H 0/0, 14.0. — Calculé pour $C^8H^{18}O$: C 0/0, 73,84; H 0/0, 13,84 :

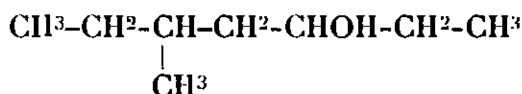
d_4^{15} : 0,840 ; n_D^{15} : 1,4325

R. M. observée : 40,20 ; calculée : 40,67

Allophanate. — Préparé selon la technique de Béhal; insoluble dans l'éther, dans le benzène; très soluble dans l'alcool méthylique et dans l'acétone; recristallisé dans le benzène, il fond à 182°.

Substance, 0gr,2326; N. 27cc,1 à 20° et 755 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,2. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3N^2$: 12,96.

Méthyl-3-heptanol-5.



Liquide incolore, visqueux, ne possédant pas l'odeur camphrée de son isomère; bout à 165-167° :

d_4^{15} : 0,830 ; n_D^{15} : 1,4282

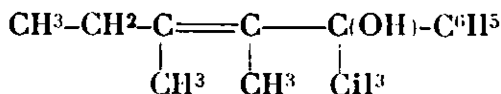
R. M. observée : 40,31 ; calculée : 40,67

Allophanate. — Fond, après cristallisation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'éther, à 150°.

Substance, 0,2501 ; N, 29cc,5 à 22° et 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,2. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3N^2$: 12,96.

Signalons que Guerbet (3) a obtenu un méthyl-3-heptanol-5 bouillant à 167-168° et $d_0 = 0,850$.

Diméthyl-3.4-phényl-2-hexénol-3.2.



Cette combinaison a été préparée en vue d'étudier la coupure cétonique et de montrer, par la formation d'acétophénone, que la cétone éthylénique dont il dérive est bien en -CO-CH³.

L'action du bromure de phénylmagnésium, sur la cétone éthylénique correspondante, donne l'alcool avec un rendement de 38 0/0 de la théorie :

Liquide très visqueux, à odeur agréable, bouillant à 123-124° sous 5 mm.

Substance, 0gr,1874; CO^2, 0,5657; H^2O, 0gr,1673. — Trouvé :

(3) Voir (2) et *Bull. Soc. chim.*, 1912, t. 11, p. 280.

C 0/0, 82,3; H 0/0 9,9. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C 0/0, 82,4; H 0/0, 9,8.

d_4^{15} : 0,970 ; n_D^{15} : 1,5253

R. M. observée : 64,5 ; calculée : 64,3

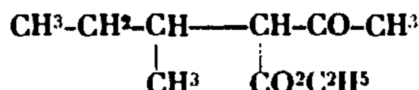
Réaction de coupure. — Cette réaction, étudiée sur de nombreux alcools par Grignard et Dubien (4), puis par Grignard et Chambret (5) a été réalisée en distillant sous 80 mm., 40 g. d'alcool; il passe, entre 60 et 170°, 25 g. de distillat, peu coloré, possédant une odeur intense d'acétophénone; de plus, avec le nitroprussiate de sodium, il donne une coloration bleue.

La semicarbazone, préparée sur ce distillat, forme un produit gommeux qui, par cristallisation, dans l'alcool méthylique pur, fond à 203°; point de fusion de la semicarbazone de l'acétophénone.

Synthèse de la diméthyl-3.4-hexanone-5.

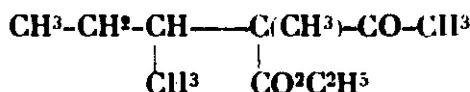
Nous avons utilisé la voie suivante : éther acétylacétique, éther sec. butylacétylacétique, éther méthyl- sec. butylacétylacétique, diméthylhexanone.

Sec. butylacétylacétate d'éthyle.



Ce composé a déjà été préparé par Bouveault et Locquin (6) et par Clarke (7). Nous l'avons préparé par action du bromure de butyle sur l'éther acétylacétique sodé. Rendement : 25 0/0; il distille à 72-74° sous 4 mm.

Méthyl-sec. butyl-acétyl-acétate d'éthyle.



Cet éther ne semble pas avoir été décrit; nous l'avons obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'éther précédent; liquide incolore, à odeur fruitée, distillant à 78-79° sous 3 mm., $d_4^{12} = 0,977$.

Diméthyl-3.4-hexanone-5.

85 g. de l'éther précédent sont traités par 500 cc. de potasse caustique à 12 0/0, pendant 24 heures, à l'ébullition. La couche supérieure est décantée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de

(4) *Ann. de Ch.*, 1924, t. 2, p. 298.
(5) *C. R.*, 1926, t. 182, p. 299.
(6) *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. 35, p. 963.
(7) *J. Amer. chem. Soc*, 1908, t. 30, p. 1149.

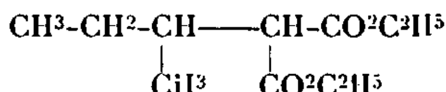
sodium. Par rectification, on obtient 20 g. de produit bouillant entre 150 et 160° et 8 g. de résidus.

Une nouvelle rectification donne 16 g. d'un liquide incolore, bouillant à 152-155°, à odeur agréable :

$$d_4^{15} : 0{,}832 ; \qquad n_D^{15} : 1{,}4182$$

Sa semi-carbazone fond à 119°.

Synthèse de la méthyl-3-heptanone-5
Sec. butylmalonate d'éthyle.



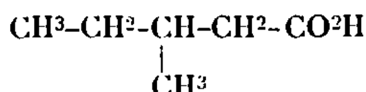
Ce composé déjà préparé par Van Romburgh (8) a été obtenu à l'aide du bromure de butyle secondaire et de l'éther malonique sodé. Après le traitement habituel l'éther brut a été transformé, tel quel, en acide.

Acide sec. butylmalonique.

L'éther brut est saponifié par la soude à 36° Bé; l'acide est libéré par l'acide chlorhydrique et il est rassemblé par l'éther.

L'acide pur n'a pas été isolé, opération inutile.

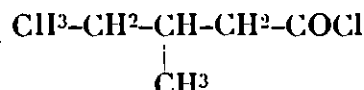
Méthyl-3-pentanoïque.



Cet acide, déjà préparé par Kulisch (9) et par Bentley (10), a été obtenu en décomposant l'acide malonique précédent, par chauffage à 190°. Quand le dégagement de CO^2 a cessé, on rectifie et on obtient une fraction 185-195°.

En partant de 320 g. d'éther malonique et de 280 g. de bromure de butyle secondaire, nous avons obtenu finalement 97 g. d'acide; soit un rendement de 41 0/0 de la théorie, à partir de l'éther malonique.

Chlorure de méthyl-3-pentanoyle.



On fait agir le chlorure de thionyle sur l'acide précédent. Il bout à 142-144°.

(8) *Rec. trav. ch. P.-B.*, 1887, t. 6, p. 152.
(9) *Monatsh. für Ch.*, 1893, t. 14, p. 561.
(10) *Chem. Soc.*, 1895, t. 67, p. 267.

Ce chlorure, non encore décrit, est un liquide très mobile, fumant légèrement à l'air, à odeur très désagréable.

Cl 0/0 : Trouvé 26,0. Calculé pour $C^6H^{11}OCl$: 26,4.

Méthyl-3-heptanone-5.

Nous avons fait agir l'iodure de zinc-éthyle sur le chlorure précédent, selon la technique de Job et Reich (11).

A partir de 135 g. de chlorure d'acide, nous avons obtenu 65 g. de cétone bouillant à 156-157°, à odeur menthée, peu agréable.

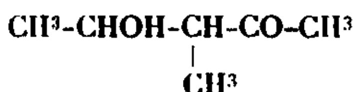
d_4^{15} : 0,834 ; n_D^{15} : 1,4148

Ces valeurs semblent indiquer que le produit est impur. Pour le purifier, nous l'avons transformé en semicarbazone : 45 g. de cétone ont donné 50 g. de semicarbazone brute, fondant après lavage à l'éther de pétrole, à 98°; cette semicarbazone a été décomposée, par l'acide oxalique à 20 0/0, et on a obtenu 35 g. de cétone distillant à 156°,5-157°,5 :

d_4^{15} : 0,825 ; n_D^{15} : 1,4159

La semicarbazone, purifiée par recristallisation dans l'eau, additionnée d'alcool méthylique, fond à 101-102°.

Méthyl-3-pentanolone-2.4.



La méthode de condensation que nous avons appliquée à la méthylpropylcétone (12) a été utilisée.

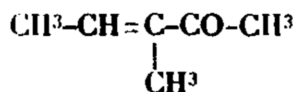
Ce cétol a déjà été préparé par Salkind (13).

En partant de 1200 g. de méthyléthylcétone, 50 cc. de potasse alcoolique 3*n*, et 240 g. d'aldéhyde acétique, nous avons obtenu 300 g. de cétol distillant à 62-63° sous 3 mm., et on a récupéré 600 g. de cétone initiale :

d_4^{15} : 0,962 ; n_D^{15} : 1,4357

R. M. observée : 31,50 ; calculée : 31,44

Méthyl-3-penténone-2.4.



Cétone non encore décrite ; elle est obtenue par déshydratation du cétol précédent.

(11) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 1414.
(12) *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 325.
(13) *J. Russ. phys. Ch.*, 1905, t. 37, p. 484.

Liquide mobile, légèrement coloré en jaune, bout à 136-138°.

Substance, 0gr,2106; CO^2, 0gr,5645; H^2O, 0,1980. — Trouvé : C 0/0, 73,2; H 0/0, 10,4. — Calculé pour $C^6H^{10}O$: C 0/0, 73,46; H 0/0, 10,2.

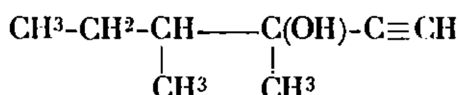
d_4^{15} : 0,874 ; n_D^{15} : 1,4480

R. M. observée : 30,0 ; calculée : 29,45

Semicarbazone. — Recristallisée dans l'alcool méthylique, elle fond à 199°.

Substance, 0gr,2131; N, 52cc,8 à 26° et 755 mm. — Trouvé : N 0/0. 27,3. — Calculé pour $C^7H^{13}ON^3$: 27.16.

Diméthyl-3.4-hexinol-5.4.



A été obtenu par fixation de l'acétylène sur le dérivé sodé de la méthyl-3-pentanone-2, obtenue elle-même par hydrogénation catalytique de la cétone éthylénique précédente. Nous avons suivi la méthode de Locquin et Sung (14). L'attaque de l'amidure de sodium par la cétone est lente; l'agitation mécanique est nécessaire. La fixation de l'acétylène a été réalisée sous une pression de 800 g. en opérant dans des bouteilles en verre très épais (bouteilles à eau de Seltz) et en utilisant, comme générateur d'acétylène, une bouteille d'acétylène dissous qu'on trouve facilement dans le commerce.

Avec 100 g. de cétone, nous avons obtenu 87 g. d'alcool acétylénique. soit un rendement de 69 0/0 de la théorie.

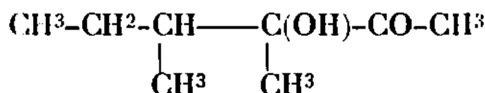
Liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 153-154°.

Substance, 0gr,2232; CO^2, 0gr,6203; H^2O, 0gr,2210. — Trouvé : C 0/0, 75,8; H 0/0, 11,0. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,2; H 0/0, 11,1.

d_4^{15} : 0,874 ; n_D^{15} : 1,4431

R. M. observée : 38,22 ; calculée : 38,66

Diméthyl-3.4-hexanolone-4.5.



Suivant toujours le procédé de Locquin et Sung (*loc. cit.*), nous avons hydraté l'alcool acétylénique précédent, au moyen du sulfate acide de mercure; 190 g. d'alcool ont donné 145 g. de cétone α-alcool, distillant à 64-65° sous 7 mm.

Liquide incolore, visqueux, peu odorant.

(14) *Bull. Soc. chim.*, 1924 t. 35, p. 597.

Substance, 0gr,2543; CO^2, 0gr,6177; H^2O, 0,2595. — Trouvé : C 0/0, 66,3; H 0/0, 11,3. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C 0/0, 66,66; H 0/0, 11.11.

d_4^{19} : 0,928 ; n_D^{19} : 1,4332

R. M. observée : 40,31 ; calculée : 40.68

Semicarbazone. — Recristallisée dans l'eau, additionnée d'un peu d'alcool méthylique, elle fond à 179°.

Substance, 0gr,2004; N, 38cc,4 à 26° et 755 mm. — Trouvé : N 0/0, 21,1. — Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$: 20,85.

(École de Chimie Industrielle de Lyon et Laboratoire de Recherches de la Société de Produits Chimiques de Clamecy (Nièvre).

N° 45. — Sur la teneur en zinc du foie chez le rat en voie de croissance; par M. Gabriel BERTRAND et Mme Y. BRANDT-BEAUZEMONT,

(10.1.1931.)

Les expériences sur le rat que nous avons publiées il y a quelques mois (1) ont confirmé les faits découverts par l'un de nous, en collaboration avec Vladesco (2), au sujet des variations remarquables que présente la teneur en zinc de l'organisme animal au cours de la vie; elles ont confirmé, notamment, que la teneur en zinc des mammifères est maxima au moment de la naissance, qu'elle diminue peu à peu durant la période d'alimentation lactée, le lait étant très pauvre en métal, et remonte rapidement à partir du sevrage.

Ces faits, nous l'avons rappelé antérieurement, ont été méconnus ou même niés par d'autres expérimentateurs (3). Comme il n'ont pas seulement une importance théorique, mais des conséquences au point de vue de l'alimentation des nouveau-nés, nous avons continué leur étude. Aujourd'hui, nous donnons les résultats que nous avons obtenus en déterminant les proportions de zinc contenues dans le foie de rats blancs sacrifiés à diverses périodes de leur vie : le jour de la naissance, vers la fin du régime exclusivement lacté (4), quelque temps après le sevrage, enfin, à l'âge adulte.

L'origine des animaux, leur mode d'alimentation ont été les mêmes que dans nos expériences antérieures. La technique des dosages a aussi été la même, à cela près que nous avons opéré sur les foies seuls et non sur les animaux entiers. Comme les foies de rats sont

(1) Gab. Bertrand et Mlle Y. Beauzemont, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 1089, ou *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. **47**, 1930, p. 756.

(2) Gab. Bertrand et R. Vladesco, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 768 et t. **173**, p. 54, ou *Bull. Soc. Chim.*, 4e série 1921, t. **29**, p. 736 et 1922, t. **31**, p. 268.

(3) *Loc. cit.*

(4) On admet ordinairement que les souris et les rats sont sevrés par leurs mères respectives le 21e jour. Les ratons commencent cependant à grignoter les substances alimentaires à leur portée déjà quelques jours avant.

très petits, surtout dans les premières semaines, nous avons dû réunir ceux de plusieurs portées, jusqu'à 33, provenant de six portées, pour les rats examinés le jour de la naissance. Nous mettions alors de côté les foies recueillis, pesés et séchés, au fur et à mesure, jusqu'au moment où nous en avions un poids suffisant pour effectuer un dosage dans de bonnes conditions. Voici les résultats de nos nouvelles expériences :

	Age des animaux examinés			
	1 jour	15 jours	30 jours	7 mois
Nombre de foies analysés	33	19	12	4
Poids des foies frais analysés . en gr.	6,99	12,18	23,06	29,24
Poids d'un foie frais —	0,21	0,64	1,92	7,31
Eau 0/0	78,70	75,25	79,97	76,07
Zinc 0/0 de foie frais en mgr.	24,35	12,70	7,38	7,76
Zinc 0/0 de foie sec —	114,31	51,31	36,84	32,42
Zinc total d'un foie —	0,051	0,085	0,141	0,567

Ces résultats mettent en évidence une variation de la teneur en zinc du foie qui ressemble beaucoup à celle qui a été reconnue chez l'animal entier : dans le premier cas comme dans le second, il y a environ trois fois et demi plus de métal au moment de la naissance qu'à l'âge adulte.

Il apparaît cependant une différence. Dans le foie, la proportion de zinc diminue progressivement, mais elle ne tombe pas, à la fin de la période d'alimentation lactée, à un taux inférieur à celui que l'on rencontre plus tard. Cette différence tient sans doute à ce que le rôle du foie devient relativement plus grand chez l'adulte qu'il n'est chez le nouveau-né. Du moins constate-t-on que son poids s'élève plus rapidement que celui du corps : de la naissance au septième mois, il a augmenté dans le rapport d'un à 35, tandis que le poids du corps n'a augmenté que dans le rapport d'un à 21.

Il est intéressant de rapprocher ces faits de ceux qui ont été révélés par les recherches classiques de Bunge et de ses disciples sur le fer. Un tel rapprochement fait ressortir, en effet, une très grande analogie entre la manière dont les deux métaux pénètrent, se répartissent et se mobilisent dans le corps des jeunes mammifères.

CONFÉRENCES SUR LES THÉORIES DE VALENCE

SUR LA COVALENCE

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 21 mars 1930.

Par M. G. DUPONT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Dans la série des trois conférences précédentes, ont été exposés les divers points de vue des physiciens intéressant la valence chimique.

On m'a demandé de venir exposer, à mon tour, devant la Société Chimique, l'opinion d'un chimiste, et particulièrement d'un organicien, sur ces théories et sur ce que le chimiste peut espérer en tirer.

L'entreprise est téméraire, car c'est tout le problème de la valence et celni de la prévision des réactions qui sont intéressés par les théories touchant à la constitution de l'atome.

Aussi, je m'excuse si, dans l'exposé qui va suivre, je parais parfois superliciel. Ma seule ambition serait d'exposer quelques théories émises et, en indiquant quelques-unes de leurs conséquences, d'exciter l'intérêt des chimistes qui doivent, j'en suis certain, trouver dans ces théories non seulement des figurations intéressantes des réactions ou des propriétés des corps mais encore un guide précieux pour la prévisiou des réactions. Je dois m'excuser également si, sur certains points, mon exposé reste en retard par rapport à l'évolution des idées des physiciens. Cette évolution est, vous le savez, très rapide et il est particulièrement difficile de la suivre pour un chimiste résidant loin de Paris. Mais je vais envisager les faits, surtout au point de vue chimique et essayer de mettre un peu d'ordre dans ces notions de valence qui, si précieuses pour le chimiste, restent, cependant, imprécises dans beaucoup de cas.

M. Urbain, dans son introduction à ces conférences, disait : « La fécondité des théories de valence est incontestable. Elle nous est un sûr garant de la valeur de la notion de valence. Mais celle-ci est complexe... on chercherait en vain une définition de la valence qui s'imposât suffisamment pour rallier à la fois les suffrages des

physiciens, des électro-chimistes, des chimistes minéraux et des chimistes organiciens. »

Cette complexité de la notion de valence pour les chimistes ne provient-elle pas de ce que ceux-ci ramènent à cette même notion tout ce qui est ou semble être une liaison entre atomes sans chercher à distinguer sa nature?

Quelques exemples vont faire comprendre ceci : les molécules HCl et CH^4 présentent déjà deux types différents de valence, puisque le premier de ces corps est électrolysable et le second ne l'est plus. Le chimiste déduira cependant de ces formules que la valence du chlore est 1, celle du carbone 4. Mais que deviendra la valence du fluor dans NaF^2H? Dira-t-on qu'il est divalent? Le chimiste hésitera car il sent bien que cette liaison entre les groupements NaF et HF est d'un tout autre ordre que celle qui lie F avec H ou Na, puisqu'elle se dissocie aisément dans le vide ou à chaud.

Du même ordre sont les liaisons entre les molécules diverses et les molécules de leur eau d'hydratation.

De même, dans NH^3, N est trivalent, mais dans NH^4Cl certains chimistes regardent l'azote comme pentavalent ; cependant la labilité de la liaison moléculaire (labilité exagérée dans les sels de phosphonium), son ionisation, doivent conduire encore le chimiste à voir entre les 2 molécules NH^3 et HCl, une liaison d'un autre ordre que celles qui existent entre N et H^3.

Enfin, comment joue la valence dans l'ozone, dans l'eau oxygénée? Un des atomes d'oxygène a des propriétés particulières que ne permet pas de mettre en évidence la notion ordinaire de valence.

La variété des types d'association d'atomes a conduit à nombre d'hypothèses ou simplement de figurations différentes. Il y aurait un *gros intérêt à ramener ces diverses figurations autant que possible à un type de valence unique pour chaque élément.*

Pour cela, les représentations physiques de la valence doivent être un guide précieux et il est indubitable, d'autre part, que ces représentations ne pourront être prises en considération que d'autant qu'elles cadreront avec les faits chimiques.

Dire que le chimiste ne pourra s'intéresser aux hypothèses des physiciens que quand celles-ci auront cessé d'évoluer est, je pense, une position à condamner car, de la collaboration intime des deux sciences doit évidemment résulter une accélération dans l'approche de la vérité, et le chimiste doit tirer de théories, même imparfaites, des suggestions ou des idées directrices précieuses.

Le schéma tétraédrique du carbone donné par Van't Hoff et Le Bel, a précédé de nombreuses années les théories des physiciens sur la constitution des atomes, il a rendu de tels services en chimie organique que les physiciens ne peuvent pas l'ignorer dans la figuration dynamique de leur atome du carbone. Mais est-ce que, en revanche, les chimistes ne peuvent pas tirer des idées des physiciens *un perfectionnement dans la représentation de l'atome de carbone* leur permettant d'expliquer des faits qui semblent en contradiction avec la figuration actuelle? Est-ce que, à la lumière de ces théories, il n'est pas possible d'*étendre, au moins à certains*

éléments, cette représensation tétraédrique si précieuse? Est-ce que, de celle-ci, on ne peut pas tirer une figuration plus satisfaisante de leurs propriétés et en particulier de la plurivalence?

Des efforts dans ce sens se trouvent plus ou moins dispersés dans la littérature chimique; j'ai moi-même publié précédemment (1) un essai sur ce sujet. Dans ce qui va suivre, en me plaçant, je le répète, au point de vue chimique, je vais m'attacher à exposer ces efforts et leurs résultats.

* * *

I. — Les représentations physiques de la valence.

On sait que deux représentations physiques de la valence se partagent, aujourd'hui, la faveur des chimistes. La théorie de Kossel et Magnus a été précédemment développée ici; on a dit les raisons pour lesquelles les chimistes minéraux sont enclins à la préférer. Je vais rapidement exposer la 2e théorie, celle de Lewis et Langmuir (2).

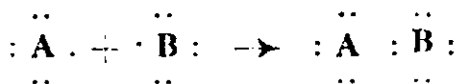
Rappelons que, d'après les modèles donnés par les physiciens pour les atomes de gaz rare, ceux-ci possèdent une couche extérieure de 8 électrons (sauf pour le 1er d'entre eux, He, qui n'en comporte que 2). Pour un élément « normal » de la classification (autre que ceux encadrés dans le tableau I) le nombre d'électrons périphériques est donné par le numéro de son groupe dans la classification périodique. Pour ces éléments, la valence est essentiellement liée à ces électrons superficiels, appelés « *électrons de valence* ».

Règle de Lewis-Langmuir.

D'après Lewis-Langmuir, *l'affinité chimique d'un atome résulte de la tendance qu'a cet atome à compléter à 8 le nombre des électrons de sa couche périphérique ou, au contraire, à abandonner ceux-ci de façon à avoir une enveloppe électronique identique à celle du gaz rare qui le suit ou à celle de celui qui le précède dans la classification périodique.*

La saturation réciproque de deux atomes peut, d'après cette théorie, se faire de deux façons :

1° *Par mise en commun d'électrons.* — Par exemple, deux atomes A et B à 7 électrons périphériques pourront, en mettant en commun une ou plusieurs paires d'électrons, compléter à 8 leur couche électronique superficielle.



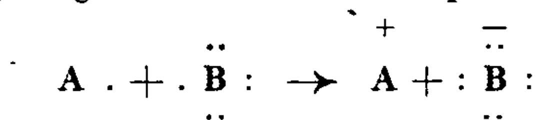
(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1101.

(2) Voir Lewis, *J. Amer. chem. Soc.*, 1913, t. **35**, p. 1448, t **38**, p. 762; *Trans. Far. Soc*, 1923, t. **19**, p. 452. — Langmuir, *J. Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 868-1543; 1920, t. **42**, p. 274.

TABLEAU I.

Période	Groupe 0	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5	Groupe 6	Groupe 7	
		1) H							
1	2) He	3) Li	4) Gl	5) B	6) C	7) N	8) O	9) F	
2	10) Ne	11 Na	12) Mg	13) Al	14) Si	15) P	16) S	17) Cl	
3	18) A	19) K	20) Ca	21) Sc	22) Ti	23) V	24) Cr	25) Mn	26) Fe 27) Co 28) Ni
		29) Cu	30) Zn	31) Ga	32) Ge	33) As	34) Se	35) Br	
4	36) Kr	37) Rb	38) Sr	39) Y	40) Zr	41) Nb	42) Mo	43) --	44) Ru 45) Rh 46) Pd
		47) Ag	48) Cd	49) In	50) Sn	51) Sb	52) Te	53) I	
5	54) Xe	55) Cs	56) Ba	57) à 71 Terres rares	72) Ct	73) Ta	74) W	75) --	76) Os 77) Ir 78) Pt
		79) Au	80) Hg	31) Tl	82) Pb	83) Bi	84) Po	85) --	
6	86) Rn	87) --	88) Ra	89 Ac	90) Th	91) Pa	92) U	93) --	

2° *Par transfert d'électrons.* — Un atome A pourra abandonner son ou ses électrons superficiels à un ou plusieurs atomes B pour permettre à ceux-ci de compléter à 8 leur couche électronique superficielle. On obtient ainsi deux ions : A portant une charge positive équivalente à la charge négative des électrons perdus, et B portant la charge négative des électrons captés :



Au 1er de ces types, Langmuir donne le nom de *covalence*, au 2e le nom d'*électrovalence.*

L'*électrovalence* correspond bien à la valence ionique, à celle que l'on rencontre le plus souvent dans les composés minéraux, que l'on peut mettre en évidence par l'électrolyse, et que M. Urbain a désignée sons le nom de « *valence de Faraday* ».

La *covalence* correspond à la valence du chimiste organicien, ou encore à celle qui relie le plus souvent les métalloïdes dans leurs combinaisons entre eux ou dans les ions complexes.

Une liaison chimique est ici représentée par une paire d'électrons mise en commun entre les deux atomes.

D'après cette théorie, si on désigne par N le nombre total d'électrons des couches périphériques des n atomes combinés, si p désigne le nombre de paires d'électrons mis en commun (c'est-à-dire le nombre de liaisons) on doit avoir dans la covalence :

$$N = 8n - 2p$$

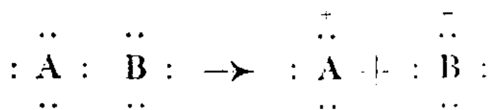
Grimm et Sommerfeld (1) donnent une définition de la valence qui peut réunir les deux types précédents :

« C'est le nombre d'électrons intéressés dans l'union avec d'autres atomes : elle serait égale à la différence entre le nombre atomique et le nombre d'électrons non partagés que celui-ci possède dans le composé ».

Mais cette définition est plus générale que celle de Lewis-Langmuir ; elle suppose la possibilité de valences variables tandis que pour Lewis-Langmuir la valence doit être fixe : l'électrovalence est égale au numéro N_1 du groupe (égal lui-même au nombre d'électrons superficiels de l'atome) et la *covalence*, à $V = 8 - N_1$.

Ces valences, prévues par la théorie de Lewis-Langmuir, sont ce que l'on peut appeler les « *valences principales* » ou « *valences privilégiées* » des éléments.

Lewis admet, d'autre part (2), la possibilité d'un autre type d'électrovalence, celle qui provient de l'ouverture d'une *covalence* et qui se fera (sauf dans le cas où les deux radicaux liés sont identiques) *par enlèvement du doublet de valence par le radical le plus électronégatif* :



(1) *Zeit. Phys.*, 1925, t. 36, p. 44.
(2) *Trans. Far. Soc.*, 1923, t. 19, p. 452.

Ce type constituerait un intermédiaire entre les deux types précédents ; il donnerait l'image de liaisons entrant dans le type prévu par Kossel et Magnus, liaisons susceptibles de s'ioniser (en s'ouvrant) dans un milieu convenable.

Insuffisances de la règle de Lewis-Langmuir.

La règle de Lewis-Langmuir, sous sa forme primitive, ne permet pas d'interpréter un certain nombre de faits chimiques. En particulier :

a) La variabilité de valence des éléments de transition de la classification périodique.

b) Les valences de coordination des complexes métalliques (valences de Werner).

c) Les valences complémentaires de nombreux métalloïdes H, N, P, O, S, etc.

d) Les valences déficientes de certains éléments : carbone trivalent, azote divalent, etc.

e) Les valences anormales. comme celle de O dans les peroxydes, de C dans CO, etc.

La variabilité de la valence des éléments de transition de la classification périodique tient sans doute à une variation dans le nombre des électrons de la couche superficielle (1). Certains de ceux-ci pouvant passer sur les couches internes. Nous n'en parlerons pas ici.

Nous laisserons de côté, également. ce qui se rattache aux complexes métalliques dans lesquels entrent ces mêmes éléments de transition.

Nous étudierons donc, dans ce qui va suivre, surtout les liaisons entre métalloïdes et particulièrement les liaisons par covalence. L'ampleur de ce sujet est déjà bien grande et la solution du problème de la valence, même réduit à ces éléments, serait un énorme progrès.

Nous allons donc chercher à voir ce que le chimiste peut tirer de cette notion de valence selon Lewis-Langmuir, ainsi que les retouches ou les précisions que les faits chimiques conduisent à apporter à cette notion.

* * *

La théorie de Lewis-Langmuir appliquée au cas du carbone.

Une condition essentielle que doit remplir toute théorie de la valence est d'être compatible avec le schéma tétraédrique donné par Le Bel et Van't Hoff pour le carbone.

Cette conception de l'atome de carbone, suivant laquelle les valences sont dirigées du centre vers les sommets d'un tétraèdre régulier, a été tellement féconde en chimie organique qu'il ne peut

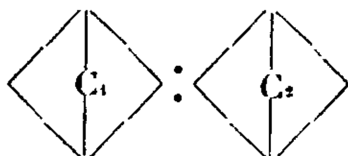
(1) Voir à ce sujet SIDGWICK, *Les valences variables*, 3e Conseil Solvay, p. 390.

être question de l'abandonner. C'est là un reproche que les organiciens font à la représentation de Kossel-Magnus de ne mettre en évidence ni *le nombre*, ni *la direction* des valences de carbone.

La théorie de Lewis-Langmuir est, au contraire, compatible avec le schéma tétraédrique.

La couche électronique de l'atome de carbone contenant 4 électrons, ceux-ci doivent, dans un modèle statique, se placer aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier ayant le noyau de C pour centre.

Une liaison se fera par mise en commun d'électrons avec l'atome lié : il se formera un doublet d'électrons. 2 atomes de carbone $C_1 - C_2$ simplement liés viendront ainsi se réunir par un sommet de leur tétraèdre ; un doublet d'électrons se trouvera à ce sommet commun, et les deux tétraèdres devront pouvoir tourner librement autour de cette liaison (1) :



Quelle est, avec plus de précision, la situation des électrons du doublet? La théorie statique ne peut guère se défendre : les électrons du doublet tendraient à se repousser et à tomber sur les noyaux C_1 C_2. Dans un premier mémoire sur la question (*loc. cit.*), j'ai admis, en attendant mieux, la représentation donnée par Bohr pour la liaison entre les deux atomes dans la molécule d'hydrogène : représentation dans laquelle les deux électrons tournaient sur une même orbite perpendiculaire à la ligne joignant les noyaux, mais je signalais que ce modèle laissait prévoir un moment magnétique de la molécule H que l'expérience ne vérifiait pas (2). Une représentation dynamique satisfaisante de la liaison reste encore à trouver (3). Peut-être nous sera-t-elle donnée par la théorie de Schrödinger suivant laquelle, on le sait, les électrons sont remplacés par les nœuds d'un système ondulatoire. Quoi qu'il en soit, pour nous, chimistes, cette question est pour le moment secondaire. *Admettons avec Lewis-Langmuir l'existence d'un doublet de liaison, sans nous inquiéter de la nature des électrons qui le composent ni de celle de leur mouvement.*

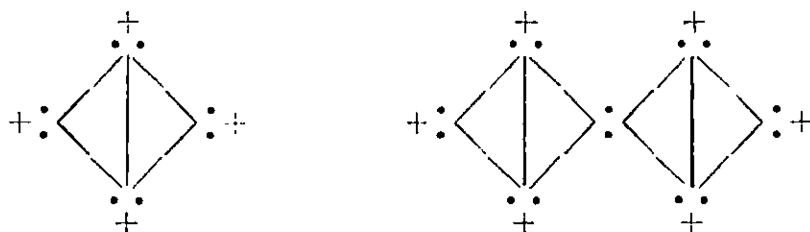
Dans le cas d'un atome de carbone chimiquement saturé, les positions moyennes des électrons des 4 doublets de valence se trouveront, par raison de symétrie, aux 4 sommets d'un tétraèdre.

Les schémas pour le méthane et pour l'éthane seront, par suite (le noyau de H étant un proton +) :

(1) Voir MAUGUIN, *Théorie électronique de la valence*, 1er Cons. Solvay, p. 228.

(2) Voir cependant DARMOIS, para et ortho hydrogène — *B. de l'Union des physiciens* — janvier 1930, p. 145 et *Zeit. für. phys. Chemie*, série B, t. 4, cahiers 1 et 2.

(3) Voir FOWLER, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 36, p. 731. — SIDGWICK, *Trans Far. Soc.*, t. 19, p. 469.



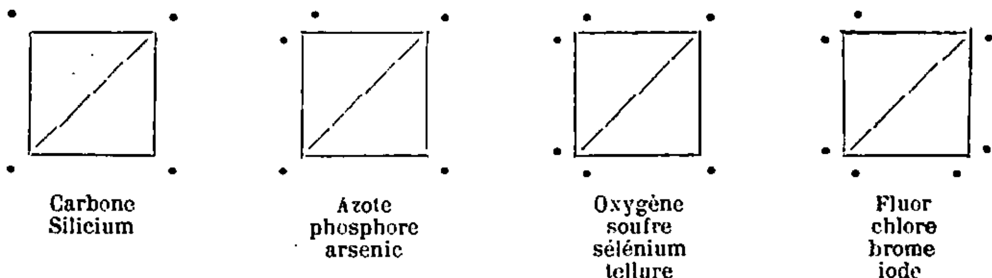
L'octet représentant la couche externe électronique de l'atome de C saturé est, somme toute, réparti en 4 paires d'électrons disposés aux sommets du tétraèdre de Le Bel et Van't-Hoff. Ceci est une simple traduction, dans le langage électronique, d'un schéma du carbone qui est à la base de la chimie organique moderne. Nous verrons plus loin ce que cette traduction peut apporter de nouveau, en ce qui concerne la stabilité des valences.

Généralisation du schéma tétraédrique.

L'étude du cas du carbone vient de nous montrer que les valences saturées peuvent être représentées par 8 électrons disposés par paires aux 4 sommets d'un tétraèdre.

Pour tous les éléments normaux, nous l'avons dit, l'état de saturation doit correspondre à un même octet d'électrons périphériques. Il est logique d'admettre que l'équilibre de cette couche d'électrons est le même, ou du moins voisin, pour les divers atomes. On est ainsi conduit à généraliser la conception du tétraèdre de valence.

Cette idée a été déjà plus ou moins explicitement exposée par un grand nombre d'auteurs (1); je l'ai développée dans mon mémoire précité. Rappelons ici les schémas donnés aux formes atomiques des divers métalloïdes en réservant le cas du bore sur lequel nous reviendrons :



Dans ces divers schémas, l'atome pourra s'associer par covalence à un autre atome par les sommets du tétraèdre ne portant qu'un seul électron (simplet). Les doublets existant déjà dans l'atome

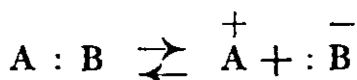
(1) STRÖMHOLM, *Zeit. anorg. Chem.*, 1920, t. **11**, p. 237; *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 979. — MAUGUIN, 1er Cons. de Chimie Solvay, 1925, p. 234. — LOWRY, *Mécanisme de la transformation chimique*, 2e Cons. Solvay (cas des complexes). — PICCARD et DARDEL, *Helv. chem. Acta*, t. **4**, p. 406-1921, et *Soc. chim.*, t. 30, p. 1493 (cas de N, O, S.). — CUY, *Zeit. für Electroch.*, t. 27, p 371; *Bull.*, t. 32, p. 6.

joueront d'ailleurs, quant aux isoméries possibles, le rôle d'une liaison. Nous montrerons plus loin que l'on peut, à mon avis, attribuer à ces doublets un rôle prépondérant dans les valences secondaires.

Stabilité des composés.

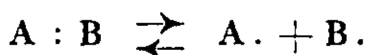
Considérons un composé A : B. La rupture de la liaison pourra se faire de deux façons :

1° Par la décomposition en ions (dissociation ionique) :



C'est la décomposition observée dans les corps électrolysables;

2° Par la rupture du doublet avec partage des électrons :



C'est là, d'après Lewis, la forme de dissociation qui domine dans le cas où A et B sont identiques (dissociation des molécules de corps simples).

Il semble que l'on doive aussi considérer comme appartenant à ce type les dissociations obtenues par échauffement ou par variation de pression, dissociations dans lesquelles la conductibilité électrique du produit ne subit pas de variation très notable (dissociation thermique).

1° *Dissociation ionique.* — Des deux éléments A et B, celui qui donnera l'ion négatif (élément électronégatif) sera le plus avide d'électrons.

Cette avidité d'un atome pour les électrons peut être déterminée par le calcul du travail nécessaire pour éloigner un des électrons de la couche externe jusqu'à l'infini.

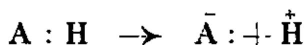
Il est logique d'admettre (on pourrait d'ailleurs le démontrer dans les cas simples en négligeant l'action réciproque des atomes par un calcul analogue à celui appliqué par M. Mauguin (1) au cas du chlorure d'ammonium), que cette affinité de l'atome pour l'électron est d'autant plus grande, 1° *que le noyau de l'atome est plus fortement chargé d'électricité* (c'est-à-dire que l'élément est plus à droite dans la classification); 2° *que le diamètre de l'atome est plus petit*, et l'on sait que les diamètres des atomes croissent nettement quand on s'abaisse dans une colonne de la classification périodique.

Ces faits sont d'accord avec les mesures des chaleurs d'ionisation (Mauguin, *loc. cit.*, p. 267) et ils nous permettent de conclure que les *électrons superficiels d'un atome sont d'autant plus fortement fixés à celui-ci* (l'atome est d'autant plus électronégatif) *qu'il est plus à droite dans une même ligne et plus haut dans une même colonne de la classification périodique.*

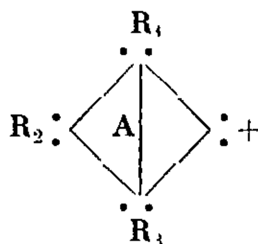
(1) *Loc. cit.* 1er Conseil Solvay, p. 242.

Conséquences.

Acidité. — L'acidité d'un composé est caractérisée par la tendance de ce composé à donner des ions $\overset{+}{H}$.



L'ion $\overset{+}{H}$ est un proton $+$; en mettant en évidence les autres liaisons de A, on peut écrire :



Ce proton sera d'autant moins fortement lié à l'atome saturé A que le noyau de celui-ci sera lui-même plus chargé en protons. L'acidité des hydrures croîtra donc dans le sens :



Si l'on considère maintenant deux éléments d'une même colonne (de même charge nucléaire mais de diamètres différents) l'attraction qui relie finalement l'ion A au proton $\overset{+}{H}$ décroît quand croît la distance des charges, c'est-à-dire le diamètre de l'atome A.

Ainsi H^2S et HI seront plus acides respectivement que H^2O et HCl.

Donc, l'acidité des hydrures ira en croissant quaud on se déplacera vers la droite sur une ligne, ou vers le bas dans une colonne de la classification périodique.

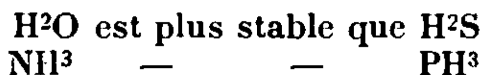
2° *Dissociation thermique.* — Considérons maintenant les ruptures de molécules qui ne mettent pas en évidence de polarité nette. Nous pouvons admettre que nous avons ici :



Si A et B sont identiques, ce sera le cas ordinaire de la dissociation, à l'état gazeux, des molécules de corps simples. *Cette dissociation sera d'autant plus aisée que l'atome A sera moins avide d'électrons*, c'est-à-dire qu'il sera plus à gauche ou plus bas dans la classification périodique (c'est-à-dire encore *qu'il se rapprochera davantage des métaux*).

Si A et B sont des atomes différents, il semble que la dissociation suivant le 2e type soit d'autant *moins facile que les affinités de A et B pour le doublet électronique sont plus différentes, c'est-à-dire que A est plus électropositif et B plus électronégatif.*

Exemples : HF est plus stable que HBr et HI :



H^2O est plus stable que H^2S
NH^3 — — PH^3

En revanche, SCl^2 est plus stable que OCl^2, PCl^3 que NCl^3 (ce sont ici S, O, P, N, qui jouent le rôle d'éléments électropositifs).

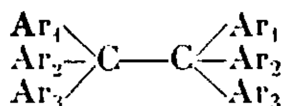
Pour les métaux, les chlorures et les oxydes sont stables, les hydrures très instables.

II. — Les valences déficientes.

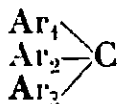
A. — *Cas du carbone.*

Les triaryl-méthyles. — Depuis longtemps, le chimiste organicien, pour expliquer les migrations, les isomérisations et une foule de réactions, a dû imaginer l'ouverture de liaisons et l'apparition très éphémère de valences libres. Mais jusqu'au début de ce siècle, on n'avait pas isolé de corps dans lesquels le carbone soit indubitablement trivalent. La tétravalence du carbone était presque un dogme pour les chimistes. Aussi la découverte faite par Gomberg (1), de radicaux organiques libres, non ionisés, est-elle considérée à juste titre comme un des faits dominants de l'évolution de la science chimique pendant ces dernières années.

Rappelons rapidemeut ce dont il s'agit : quand on essaie de préparer l'hexaphényléthane, ou en général les hexaaryléthanes symétriques :



on observe, par les diverses méthodes physiques, que le produit obtenu est plus ou moins complètement dissocié en ses deux parties symétriques :



Le degré de dissociation est fonction de la température, de la nature du solvant et de la dilution. Il dépend surtout de la nature des radicaux Ar. Quand ceux-ci sont des radicaux naphtyles, par exemple, la dissociation est complète.

On obtient ainsi des triarylméthyles dans lesquels le carbone n'est lié qu'à 3 radicaux, c'est-à-dire est trivalent.

Ces radicaux libres ne sont que peu ou point ionisés, et l'état d'ionisation dépend de la nature du solvant. Ils peuvent se combiner indifféremment aux halogènes pour donner des sels où Ar^3C est cation :



$$\overset{+}{Ar^3C}- \quad \overset{-}{Cl}$$

(1) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3150. Voir une étude très détaillée de la question par Walden, 3e Conseil Solvay, p. 431.

ou au sodium pour donner des sels où Ar^3C joue le rôle d'anion :

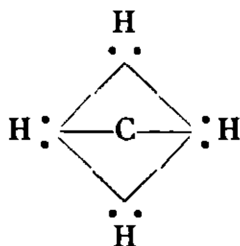


La capacité affinitaire du carbone. — Pour expliquer cette trivalence du carbone, divers auteurs (1) ont fait appel à la théorie des affinités variables de Werner : l'affinité d'un atome est une force attractive uniformément répartie sur toute la surface de l'atome. A chaque atome lié au carbone correspondra une partie de la surface de ce dernier dont l'affinité se trouvera ainsi neutralisée.

D'après cette théorie, l'impossibilité de fixer l'un à l'autre deux groupes triarylméthyles tiendrait au fait que la capacité affinitaire de chaque carbone méthylique est à peu près saturée par les 3 radicaux arylés.

Mais comment cette théorie peut-elle expliquer l'extrême solidité du tétraphénylméthane qui distille à 431° sans décomposition?

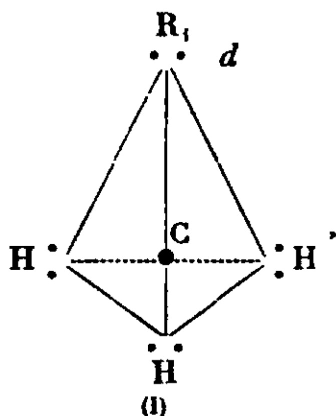
Déformation de l'atome sous l'action des substituants. — Une interprétation meilleure des faits doit, pensons-nous, être trouvée dans les idées de Fajans, développées ici même (3e Conférence sur la valence) par M. Darmois. Rappelons que, d'après Fajans, la structure des ions qui se rapprochent pour se combiner, doit se modifier sous l'effet de leur action électrostatique réciproque. Les mêmes actions doivent, logiquement, s'observer dans les atomes combinés. Considérons par exemple le méthane :

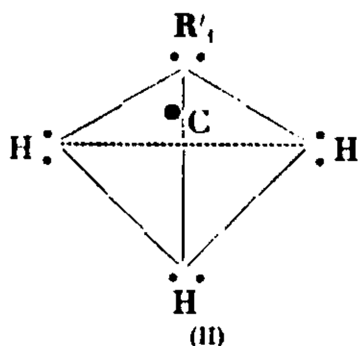


aux 4 sommets du tétraèdre se trouvent les 4 doublets d'électrons affrontés aux 4 noyaux de H. Par raison de symétrie, les actions de ces 4 groupes étant identiques, le carbone sera bien représenté par un tétraèdre régulier dont le noyau C^{++++} occupera le centre:

Mais si nous remplaçons un atome d'H (au sommet 1) par un radical R_1 quelconque, le noyau C, primitivement soumis à l'attraction d'un doublet et d'un proton situé à ce sommet 1, est maintenant soumis à l'action de l'ensemble des électrons et des protons de ce radical R_1, en même temps que du doublet de liaison. Si cet ensemble R_1: a sur le noyau positif de C une action attractive moins forte que l'ensemble H: *l'atome de carbone doit être déformé*, il sera représenté par un tétraèdre allongé dans lequel le noyau C s'est rapproché de la base hydrogénée tandis que le doublet *d* de liaison avec R_1 s'en est écarté (2).

(1) Voir Orékhoff, *Actualités contemporaines* 1925, 3e série, p. 7.
(2) Pour une même position respective des autres atomes fixés à C

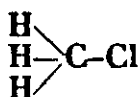




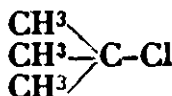
Si au contraire R'₁: exerce sur le noyau C une attraction plus forte que H: ce noyau tendra à se rapprocher de lui et on aura un tétraèdre aplati II.

Dans ce qui va suivre, noua désignerons par *radical « répulsif »* un radical qui éloigne le noyau du doublet de liaison, plus que ne le ferait l'hydrogène, et *radical attractif* un radical qui rapproche au contraire ce noyau du doublet de liaison.

Considérons le cas de radicaux carbonés. En admettant ce qui précède, on doit déduire leurs qualités attractives ou répulsives de leur façon de se comporter au point de vue chimique. Considérons, par exemple, la série suivante des dérivés chlorés.



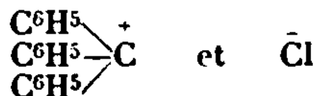
Chlorure de méthyle, très stable.



Chlorure tertiaire instable, perd très facilement HCl.



Ce chlorure du triphényl méthyle est un électrolyte qui se comporte comme un véritable sel. Se transforme très aisément en ions :

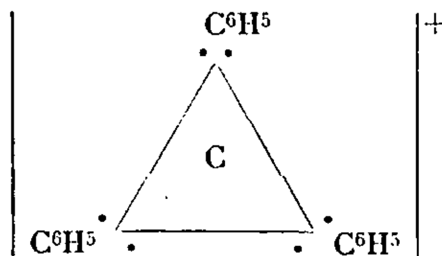


On voit ici que la stabilité du composé, ou encore la force qui lie l'ion $\overline{Cl}$ au carbone, va en décroissant du premier au dernier. On peut en conclure que le *doublet de liaison est d'autant moins fortement attaché au carbone que celui-ci est plus substitué*. Ou encore, avec notre interprétation, que CH^3 est plus attractif que H et C^6H^5 plus attractif que CH^3. On voit ici que l'*accumulation des radicaux arylés sur le carbone fait décroître la force de la 4ᵉ valence* à tel point qu'elle rend aisée l'ionisation et rapproche les propriétés du carbone de celles du silicium dans $SiCl^4$.

Si nous comparions de même les alcools correspondants, nous constaterions que leur stabilité décroît du primaire au tertiaire. Dans les triarylcarbinols, la déshydratation n'est plus possible

mais l'instabilité est marquée par une *basicité très nette de ces alcools.*

Ceci dit, considérons l'*ion triphénylméthyle* (chlorure ou alcool). Son schéma électronique doit être :



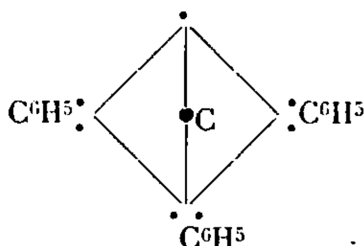
C'est là le schéma du carbone trivalent; le noyau C est au centre d'un triangle au sommet duquel sont les 3 valences qui restent saturées. Cette figuration est d'accord avec le fait qu'un ion dissymétrique de ce type ne peut posséder de pouvoir rotatoire comme l'a vérifié Schmiddlin (1).

Cas de l'hexaphényléthane. — Mais revenons à l'hexaphényléthane :



Pour les mêmes raisons que ci-dessus, la liaison entre les carbones 1 et 2, est faible, le doublet de liaison n'étant que faiblement retenu à l'un comme à l'autre des deux carbones. Cette molécule sera quelque peu comparable à la molécule double d'un métal monovalent. Il en résulte que les deux radicaux (triphénylméthyle) pourront aisément se séparer sous l'influence des actions extérieures; cette séparation sera favorisée par une élévation de température ou par la dilution. C'est là un cas très net de la *dissociation thermique* que nous avons précédemment signalée (p. 461) : dissociation qui se fait sur le doublet lui-même laissant normalement à chaque radical un électron.

La formule électronique du triphénylméthyle serait donc :



On conçoit qu'il réagisse sur Cl ou Br pour donner un ion $\overline{Cl}$ et un ion triphénylméthyle positif. On conçoit aussi qu'il puisse se fixer sur Na en absorbant un électron complémentaire et donnant, cette fois, un ion triphénylméthyle négatif.

Cette théorie permet de préciser que le tétraphénylméthane doit être très stable puisque la configuration du carbone redevient celle

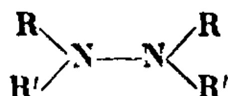
(1) Voir Walden, 3ᵉ Conseil Solvay, p. 525.

d'un tétraèdre régulier où toutes les valences sont égales et très fortes puisque les radicaux sont attractifs.

B. — *Autres types de radicaux libres.*

On trouvera dans une publication de Walden (1) un exposé très complet de la question. Je ne prendrai ici que quelques exemples pour montrer leur accord avec la théorie précédente.

Cas de l'azote. — Les hydrazines substituées :



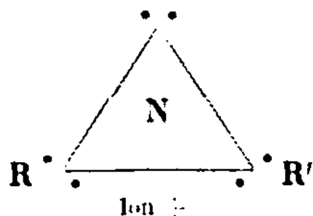
se dissocient en deux radicaux libres :



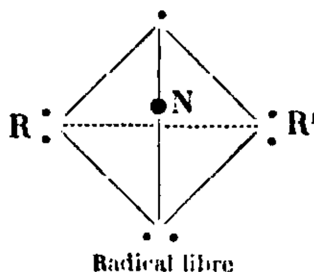
quand les radicaux R R' sont des radicaux aromatiques, et l'intensité de la dissociation varie d'une façon à peu près parallèle à celle des hexaaryléthanes avec la nature des radicaux R R'.

Comme les triphénylméthyles, ces composés à azote divalent se combinent aux halogènes pour donner des sels à radical azoté positif et au potassium pour donner des sels dans lesquels le même radical est négatif.

La théorie de ces phénomènes peut être calquée sur celle qui précède et nous sommes conduits à figurer l'ion positif et le radical libre neutre par les figures suivantes :



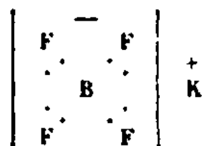
Ion +



Radical libre

Le *bore* est trivalent dans la plupart de ses composés alors que la théorie de Lewis-Langmuir ferait prévoir une covalence égale à 5. On doit admettre que la charge du noyau $\overset{+++}{B}$ n'est plus suffisante pour retenir plus de 3 doublets ; par suite $B(C^2H^5)^3$ par exemple, devrait être considéré comme un radical libre.

Le 4e sommet du tétraèdre de valence doit pouvoir être occupé par le doublet électronique non partagé d'un atome ou d'un ion négatif. C'est ce que l'on observe dans le fluoborate de potassium :



(1) *Les radicaux libres*, 1928 (3e Conseil Solvay, p. 431).

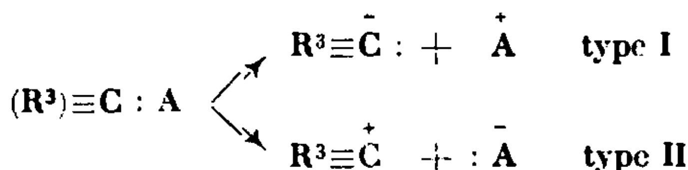
où grâce à la forte électronégativité du fluor les doublets électroniques sont assez écartés du noyau du bore pour permettre à un nouveau doublet (porté par un ion $\bar{F}$) de venir occuper le 4e sommet du tétraèdre. La symétrie tétraédrique est d'ailleurs démontrée par l'analyse de ce sel par les rayons X (Bragg, 2e Conseil de Chimie Solvay).

***

III. — La stabilité des composés organiques et leur aptitude réactionnelle.

Nous pouvons appliquer au cas du carbone ce que nous avons dit précédemment au sujet de la stabilité des composés chimiques ; la liaison entre un atome de carbone C et un atome A quelconque pourra se rompre de deux façons :

1°. Par ionisation :



2°. Par rupture du doublet :



I. La dissociation ionique, suivant le type I (acidité, sels métalliques) sera d'autant plus aisée que A sera plus électropositif et R^3C plus électronégatif, c'est-à-dire plus avide d'électrons.

II. La dissociation ionique, suivant le type II (basicité, halogénures) sera d'autant plus aisée que A sera plus avide d'électrons (électronégatif) et R^3C moins avide d'électrons.

Somme toute, la dissociation ionique, dans un sens ou dans l'autre, sera d'autant plus aisée que les deux radicaux auront des affinités plus différentes pour le doublet électronique.

III. Quant à la dissociation non polaire, suivant le type III (radicaux libres) elle se produira d'autant plus facilement que les deux radicaux liés R^3C et A auront à la fois moins d'affinité pour les électrons.

Or, d'après ce qui précède, nous pouvons ajouter :

IV. L'affinité d'un atome de carbone pour un doublet électronique, sera d'autant moins forte que les radicaux qui saturent les 3 autres valences sont plus attractifs et inversement.

Le triphénylméthyle, son chlorure et son dérivé sodé, donnent des exemples nets des 3 types de dissociation.

Radicaux attractifs et radicaux répulsifs. — Il est ici nécessaire de mieux préciser ce que nous entendons par radicaux attractifs et radicaux répulsifs. D'après ce qui précède, le caractère *attractif* des radicaux doit correspondre à ce que Tiffeneau et Orékhoff

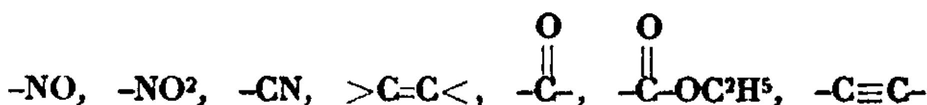
appellent leur *capacité affinitaire*; voici à ce point de vue, la classification qu'ils en ont donné :

1° Les radicaux cycliques ont une capacité affinitaire plus forte, c'est-à-dire sont « plus attractifs » que les radicaux acycliques et hydrocycliques.

2° Les substitutions, dans le noyau cyclique, ont une assez grosse influence : un groupe méthyle en *o* ou *p*, OCH^3 en para, Cl,I en ortho, NO^2 en para, accroissent nettement l'attractivité du radical phényle.

3° Un groupe naphtyle (surtout lié en α) est plus attractif qu'un groupe phényle.

Le caractère *répulsif* des radicaux doit correspondre, au contraire, à ce que Victor Meyer (1) appelle leur *caractère négatif*, c'est-à-dire leur action « relâchante » sur les hydrogènes des carbones voisins. Parmi de tels radicaux, citons les groupes :



Ces radicaux sont plus répulsifs que les atomes considérés comme beaucoup plus électronégatifs au point de vue électrochimique, par exemple les H de CH^2 dans $CH^2{=}(CO^2C^2H^5)^2$ ont des propriétés acides beaucoup plus nettes que dans $CH^2{=}Cl^2$; de là l'utilité de distinguer les deux genres de phénomènes, et la raison pour laquelle nous préférons les termes *attractifs* et *répulsifs* à ceux d'électropositifs et électronégatifs qui prêtent à confusion. Certains atomes électronégatifs jouent même assez souvent le rôle de radicaux électropositifs (Cl dans le noyau benzénique).

Remarquons avec Henrich (2) que dans la plupart de ces groupes répulsifs, l'élément lié au carbone est non saturé. Nous reviendrons plus loin snr cette influence de la double liaison sur l'action répulsive ou attractive du radical.

Mais notons qu'il ne paraît pas possible de séparer d'une façon absolue les radicaux en attractifs et en répulsifs, parce que les propriétés d'un radical à ce point de vue doivent varier, *avec la nature des atomes ou des radicaux qui lui sont liés*; il faut évidemment tenir compte des actions réciproques de ceux-ci. Nous verrons des exemples frappants de ce fait, dans l'action activante des liaisons éthyléniques qui joueront, vis-à-vis des radicaux voisins suivant la nature de ceux-ci, soit le rôle de radicaux très attractifs, soit celui de radicaux très répulsifs.

Si nous considérons en général deux radicaux liés A B, celui des deux, A par exemple, qui, dans ces conditions, est le plus répulsif attire le doublet de liaison et tend, par la suite, à polariser le groupement A B, l'extrémité A ayant un excédent d'électricité négative.



(1) *D. ch. G.*, t. 20, p. 534, 2994 ; t. 21, p. 1297, 1306, etc.

(2) Théories de la Chimie organique, p. 148.

de ce fait, *B qui était attractif vis-à-vis de A peut jouer le rôle de radical répulsif vis-à-vis d'un atome C saturant une autre de ses valences.*

L'atome A accroîtra par suite la répulsivité (ou l'électropositivité) des atomes successifs de la chaîne que nous écrirons :



mais cette action s'atténuera très rapidement quand on s'éloignera de A.

A. — *La dissociation, condition essentielle de la réaction chimique.*

Les réactions chimiques sont pratiquement instantanées entre ions. On sait que pour expliquer la faible vitesse constatée dans les réactions entre molécules non ionisées, on a été conduit à admettre que les molécules, pour agir l'une sur l'autre, doivent subir une « activation » préalable (1).

On est amené naturellement à penser que *cette activation des molécules n'est pas autre chose que l'ouverture d'une liaison, ouverture se faisant soit sous la forme polaire (avec ionisation) soit avec mise en liberté des valences libres.*

La 1re partie de cette proposition a été largement développée par Lowry (2) qui considère la forme ionique comme seule capable d'entrer en action.

Disons de suite, d'ailleurs, que quand nous admettons avec Lowry que l'activation de la molécule comporte son ionisation, nous ne pensons pas qu'il faille considérer comme nécessaire la séparation en deux ions libres A et B, mais simplement un écartement suffisant des deux radicaux A et B, que nous figurerons :



pour permettre à un ion positif $\overset{+}{C}$ par exemple, de venir dans le champ de B donnant intermédiairement une pseudo-combinaison :



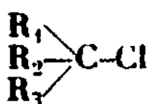
qui se dissocie en libérant l'ion $\overset{+}{A}$.

Il doit exister d'ailleurs plusieurs degrés de relâchement (qui correspondent aux divers niveaux d'activation) et l'on comprend que telle ou telle réaction réclame, pour être possible, un degré différent.

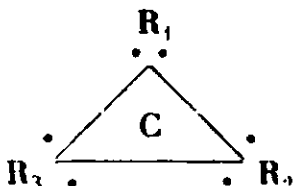
Cette remarque nous paraît nécessaire au point de vue chimique.

(1) Voir en particulier Mund, 3e Conseil Solvay, p. 40.
(2) 2e Conseil Solvay. Mécanisme de la transformation.

Considérons en effet un chlorure dissymétrique optiquement actif :



(le chlorure de butyle secondaire, par exemple). Il réagit à froid par son Cl sur le magnésium. Or, si nous supposons que la réaction comporte une ionisation préalable, l'ion carboné doit s'écrire :



il a perdu la dissymétrie et, si l'on suppose que $\bar{\text{Cl}}$ se recombine, il peut se fixer aussi bien en avaut qu'en arrière, faisant ainsi disparaître l'activité optique. La molécule initiale devrait donc subir une racémisation rapide, ce qui n'est pas le cas. Nous admettrons donc que (sauf dans des cas rares) l'ionisation admise par Lowry n'est pas une dissociation ionique au sens électrolytique du mot, mais un relâchement polarisé des liaisons intéressées.

On voit l'intérêt de cette théorie. La lenteur ou l'impossibilité à basse température, d'une réaction très exothermique a été souvent expliquée par une sorte de « frottement chimique ». Nous précisons ici *que la réaction ne peut avoir lieu que si les valences qui doivent se souder sont susceptibles de devenir libres, un temps assez long pour permettre aux molécules de se rencontrer dans cet état.*

Il y a donc deux choses à considérer en ce qui concerne la vitesse d'une réaction : d'une part *le potentiel de la réaction* mesuré par la chaleur dégagée par celle-ci, d'autre part l'*aptitude à la réaction.* Or cette dernière est d'autant plus grande que les liaisons intéressées sont moins stables ; le potentiel de la réaction variera souvent en sens inverse de l'aptitude réactionnelle *en sorte que les réactions à haut potentiel ne pourront souvent avoir lieu qu'après une activation convenable provoquée par un « amorçage » ou une action catalytique.*

On comprend ainsi l'importance que peut avoir la fragilité des liaisons sur l'aptitude réactionnelle. Considérons quelques exemples :

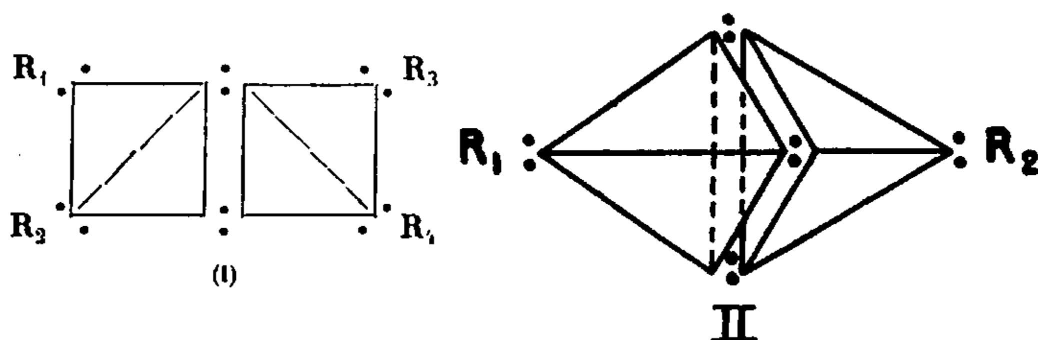
B. — *Les liaisons multiples.*

a) *Doubles liaisons.*

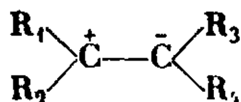
Dans le schéma de Lewis-Langmuir, les doubles liaisons sont représentées par la mise en commun de deux doublets d'électrons et les triples liaisons de 3 doublets.

Avec la figuration tétraédrique, nous les représenterons, dans le

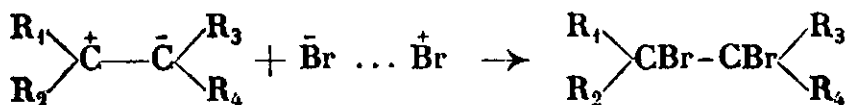
cas de deux atomes de carbone, par I et II :



Lowry (1) se basant sur le principe, déjà signalé, de la nécessité d'une ionisation précédant la réaction, a supposé que toute réaction de fixation sur une double ou une triple liaison, doit être précédée d'une ionisation. Il imagine donc qu'une double liaison se trouve, partiellement au moins, sous la forme semi-polaire suivante :

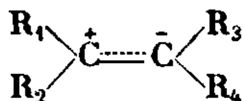


et il formule les réactions de fixation :



Dans l'éthylène, cette ionisation ne préexiste pas, mais elle est provoquée par une sorte d'induction par les matières possédant déjà des liaisons polaires, comme le verre. C'est ainsi que Lowry interprète la si curieuse expérience suivante due à Norrish (2) : le brome et le chlore qui se fixent si aisément sur l'éthylène, dans les conditions ordinaires, dans un vase de verre, ne s'y combinent plus si le vase est convenablement paraffiné ; la fixation de l'halogène n'a lieu que sous l'action catalytique d'une substance polarisée.

Conformément à ce que nous avons dit précédemment (p. 470), nous admettrons, d'ailleurs, que l'ouverture par ionisation n'est pas complète, sans quoi les isomères cis-trans ne pourraient exister à l'état isolé. Nous supposerons que l'ouverture, semi-polaire suivant Lowry, n'est en réalité qu'un relâchement polarisé de l'une des liaisons, et nous le représenterons par :



Nous admettrons d'autre part que, dans certains cas, en parti-

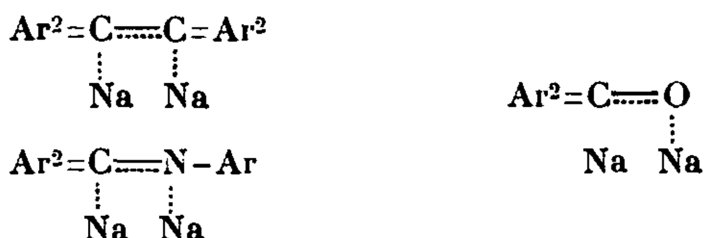
(1) *Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 822 ; *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 815-905 ; 1926, t. 39, p. 203.
(2) *Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 3006 ; 1926, t. 123, p. 55.

culier dans le cas des composés éthyléniques symétriques, l'ouverture pourra se faire symétriquement par rupture d'un doublet (valences libres).

Nous pouvons enfin chercher à tirer des considérations précédentes des prévisions sur le sens de cette ionisation semi-polaire et sur l'influence des radicaux fixés aux carbones doublement liés.

1° Plus les radicaux R portés par ces carbones, sont attractifs ($CH^3 < C^6H^5 < C^{10}H^7$) plus les liaisons entre les deux carbones seront faibles, et plus la dissociation de l'une des liaisons sera forte.

A l'appui de cette façon de voir, signalons d'abord, au point de vue physique, les exaltations dans la réfraction moléculaire des composés éthyléniques provoqués par des radicaux arylés — et, au point de vue chimique, les réactions très intéressantes étudiées par Schlenk et ses élèves (1) qui ont montré que les alcalins, et particulièrement le sodium, se fixent sur les doubles liaisons encadrées de radicaux arylés :



Ces réactions sont tout à fait comparables aux réactions de fixation des métaux alcalins sur les radicaux libres.

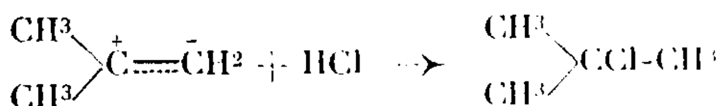
Le tétraphényléthylène fixe aisément à froid 2 Cl, mais ces atomes de Cl sont très faiblement fixés comme on doit s'y attendre. Ce corps est, par exemple, décomposé à l'ébullition par l'eau, comme le chlorure de triphénylméthyle.

En somme, la fixation sur les carbones éthyléniques de radicaux attractifs accroît l'*activité* de la double liaison tout en réduisant la *stabilité* de la liaison qui se crée avec un radical électronégatif.

La dissymétrie de la molécule par rapport à la double liaison (radicaux attractifs sur l'un des atomes de carbone, radicaux répulsifs sur l'autre) facilitera d'autre part l'ouverture semi-polaire de la liaison et, par suite, sa réactibilité et nous pouvons ici prévoir le sens de l'ionisation.

2° *L'atome de carbone positif sera celui dont les radicaux substituants sont les plus attractifs.*

Ceci est vérifié tout d'abord par la loi bien connue suivant laquelle HCl, H.OH, etc., réagissent sur une double liaison de telle manière que l'ion négatif ($\bar{Cl}$ ou $\bar{OH}$) se fixe sur le carbone le plus substitué (*par des radicaux attractifs*).



(1) *Ann. Chem.*, t. 463, p. 281 ; 1928, t. 464, p. 22.

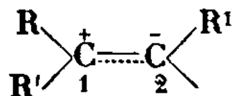
La double liaison chromophore. — On sait que les groupes *chromophores* sont en général des groupements d'atomes non saturés : CH=CH, >C=O, >C=N, -N=N-, C-N=O, etc. Il y a donc une relation étroite entre la coloration et la non-saturation. Il y a, d'autre part, une relation étroite entre la couleur et l'activité chimique du corps, ainsi que l'exaltation du pouvoir réfringent, du pouvoir rotatoire, etc. (1). On est donc conduit à penser que la couleur est liée à la facilité d'ouverture des doubles liaisons, l'énergie lumineuse absorbée correspondant à l'énergie nécessaire pour l'ouverture et le relâchement de la liaison labile.

Les *auxochromes* sont des radicaux susceptibles de changer la coloration du chromogène. Nous devons donc penser que *tout radical susceptible d'agir sur la stabilité des groupes chromophores, doit agir comme auxochrome.* D'après Ley (2), *si le relâchement des électrons de valence augmente, on doit observer un déplacement de l'absorption sélective vers le rouge.* Nous voyons tout l'intérêt que présentent pour cette étude les théories précédentes, mais nous ne pouvons songer à développer ici cette conséquence importante.

b) *Action activante particulière de la double liaison.*

On sait que la double liaison joue un rôle activant très énergique vis-à-vis des fonctions chimiques voisines. Nous avons classé les carbones non saturés parmi les radicaux répulsifs (ou électronégatifs) par suite de leur action ionisante sur l'hydrogène. Cependant, les radicaux aromatiques se classent parmi les radicaux attractifs vis-à-vis du carbone dans les radicaux libres, et parmi les radicaux répulsifs vis-à-vis de OH (dans les phénols). Il y a là une contradiction que les considérations précédentes vont nous permettre de lever.

Double liaison entre atomes de carbone. — L'action « activante » d'une double liaison est visiblement liée à sa *semi-polarité* :



Si RR' sont des radicaux plus attractifs que $R_1R'_1$, le carbone C_1 sera positif (il jouera, par suite, le rôle de radical répulsif) et le carbone C_2 sera négatif (radical attractif).

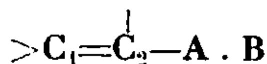
Donc la double liaison doit jouer le rôle de radical répulsif à son extrémité chargée des radicaux attractifs, et le rôle de radical attractif à son extrémité chargée des radicaux répulsifs.

C'est là une expression de la *théorie des polarités induites* de Lowry.

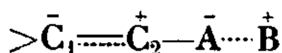
(1) Voir à ce sujet E. Henrich. Les théories de la chimie organique, p. 399 ; André Meyer, Relation entre la constitution chimique et coloration des corps. Conférence à la Société de Chimie physique, Paris, Librairie Hermann, 1924.

(2) Farbe und Konstitution, p. 68.

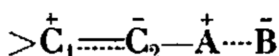
Considérons une double liaison entre 2 carbones et, liée à l'un de ceux-ci, une chaîne d'atomes : A.B.



Si la chaîne A.B a des tendances à s'ouvrir, la polarité de A influera sur celle de la double liaison. Si A a des tendances à s'ioniser négativement, il agira sur C_2 comme radical attractif et C_2 sera polarisé positivement en sorte que l'on aura :



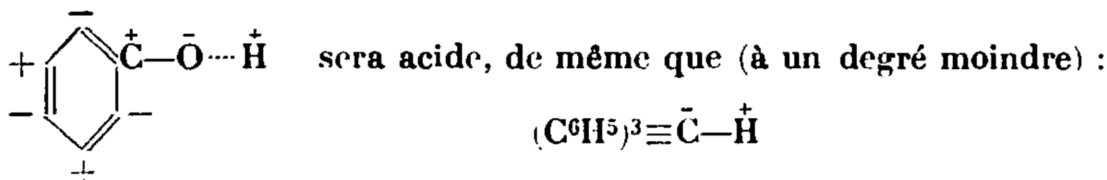
Si, au contraire, A a des tendances à se polariser positivement, C_2 le sera négativement :



Par induction mutuelle (C_2 devenant répulsif dans le premier cas et attractif dans le second) *la polarité de la double liaison tendra dans les 2 cas à accroître celle de la liaison A — B* (1).

Donc on peut dire :

Une double liaison entre deux atomes de carbone, exagère la polarité des liaisons voisines et, par suite, accroît, en général, la réactivité des fonctions voisines. Voici quelques exemples :



Ceci nous explique pourquoi le triphénylméthyle peut agir comme radical amphotère, *le radical phényle doit agir, tantôt comme très attractif, tantôt comme répulsif suivant la nature du groupement fixé.*

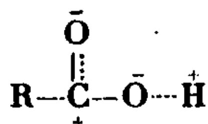
Doubles liaisons entre deux atomes différents, C, N ou O. — Ici la polarité de la double liaison est fixée par la nature des atomes liés ; l'atome le plus électronégatif tendant à donner l'ion négatif :



Ces radicaux devront agir comme fortement répulsifs du côté de l'élément le plus électro-positif. La plupart des radicaux classés comme ayant un caractère négatif par Victor Meyer (*loc. cit.*) sont en effet de ces types.

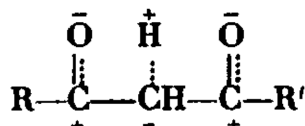
(1) Remarquons que la liaison entre C_2 et A sera, en général, forte ; c'est la liaison entre A et B qui est affaiblie par la présence de la double liaison.

Ceci explique la forte acidité des acides organiques :

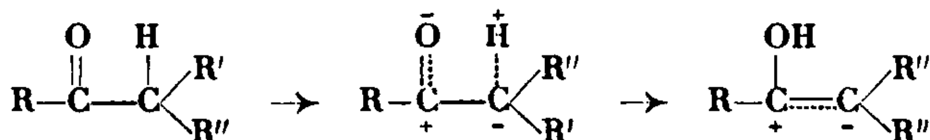


activité réduite quand le radical R est un radical attractif : $\left(\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}\!\!>C-\right)$ accrue au contraire quand R est un atome d'H ou mieux un radical répulsif (C.Cl³, -C≡N, CO²H, etc.).

Ceci explique encore l'acidité d'un groupe CH² compris entre deux des radicaux électronégatifs précédents, par exemple :



Le passage de la forme cétonique à la forme énolique s'explique aisément :

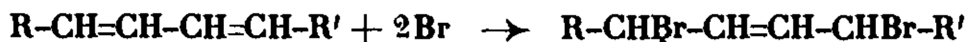


C'est là le mécanisme de la transposition α-γ de Lapworth (1), de la prototropie de Lowry (2), de la synionie de Prévost (3).

Lowry a largement développé cette étude de la polarité des doubles liaisons et des polarités contrariées dans sa dernière Conférence devant la Société chimique (4).

c) *Cas des doubles liaisons conjuguées.*

Deux doubles liaisons placées sur deux carbones voisins (doubles liaisons conjuguées) prennent de ce fait une activité et des propriétés particulières. Parmi celles-ci, la plus curieuse (et qui semblait en opposition avec la théorie courante de la saturation) est celle de la fixation de 2H ou de 2Br sur les carbones 1.4 avec formation d'une double liaison entre les carbones 1.2 :

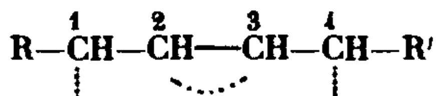


mais disons d'ailleurs de suite que si, pour l'hydrogénation par le sodium, la règle est sans exception dans le cas de deux doubles liaisons entre carbone, il n'en est plus de même pour les halogènes ; le butadiène donne déjà une proportion notable de dibromure 1.2 ;

(1) *Journ. chem. Soc.*, 1898, t. 73, p. 445.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 917.
(3) Thèse, Paris, 1928, p. 6.
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 909.

avec les phényl-butadiènes, la fixation se fait quantitativement en 3.4. Enfin pour l'hydrogénation catalytique la règle est la fixation sur 2 carbures voisins (1).

Pour expliquer la règle de la fixation en 1.4 (ainsi que certaines autres anomalies de la théorie de Le Bel et Van't Hoff), Thiele (2) a proposé une théorie dite « des valences partielles » dans laquelle il suppose que les valences sont divisibles et que les carbones doublement liés ne saturent pas, en réalité, complètement leurs valences en sorte qu'il subsiste des valences résiduelles, et que les atomes 2 et 3 se saturent réciproquement. La chaîne diénique devient :



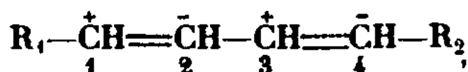
On comprend ainsi fort bien la fixation en 1.4.

Cette théorie, qui a beaucoup de partisans, a deux gros défauts pour le chimiste organicien :

1° Elle le déroute un peu car elle ne lui permet plus d'interpréter aisément les isoméries stéréochimiques ;

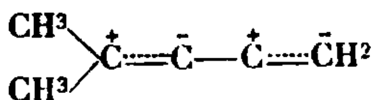
2° Si elle rend compte de la fixation en 1.4, elle ne permet plus de comprendre du tout les fixations en 1.2 ou 3.4 qui ont pourtant toujours plus ou moins lieu dans le cas des halogènes ou de l'hydrogénation catalytique.

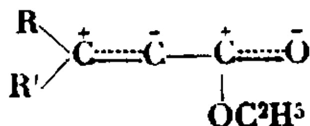
Lowry (3) a appliqué aux liaisons conjugées, sa théorie de l'ouverture semi-polaire des doubles liaisons. Il suppose que l'ionisation d'une double liaison influe sur l'autre en donnant une chaîne qui, sous sa forme « active » présente une alternance de pôles + et —.



Dans cette chaîne, le champ de force principal est aux extrémités de la chaîne, en sorte que les atomes de brome ou d'hydrogène se fixeront de préférence en 1.4 laissant les atomes 2.3 dans l'état d'une double liaison activée qui pourra aussitôt se refermer.

La nature des doubles liaisons ou des radicaux qui les encadrent fixera le signe de la polarisation. Par exemple :





La nature des radicaux à fixer influera d'ailleurs également sur

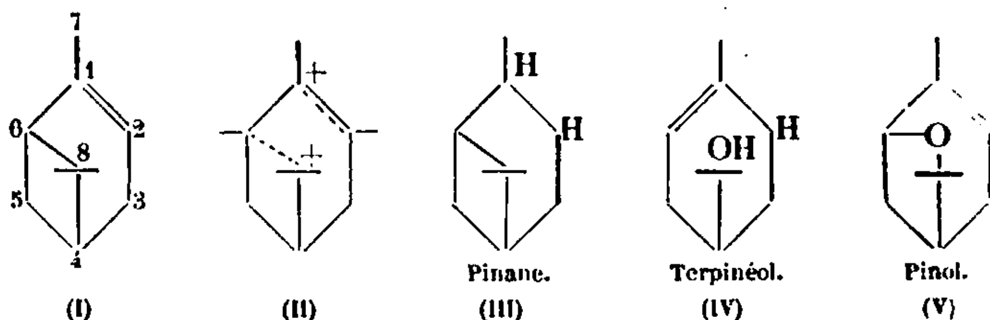
(1) VAVON, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 40, p. 1181.
(2) *Lieb. Ann.*, 1899, t. 306, p. 87.
(3) *Bull. Soc. chim.* t. 35 p. 906.

le sens de la réaction, en sorte que le produit de fixation pourra être tantôt en 1.2 on 3.4, tantôt 1.4.

d) *Cas des terpènes bicycliques.*

On sait que la chimie des terpènes bicycliques est singulièrement compliquée, par le fait que leurs réactions ne semblent pas obéir aux règles ordinaires de la chimie. Nous avons déjà fait remarquer (1) qu'il existait une grande parenté entre les formules des terpènes bicycliques et celle des corps à doubles liaisons conjuguées. Dans le pinène (I) par exemple, nous avons une double liaison et un pont 6.8 en conjugaison. Ce pont pourra s'ouvrir aisément sous l'effet des réactifs. L'effet de la double liaison sur la labilité du pont est particulièrement remarquable : le pont devient très stable quand on sature la double liaison par 2H.

Nous avions été conduits à considérer que ces terpènes agissaient comme si les valences des carbones 1, 2, 6, 8, devenaient libres. L'état actuel de la théorie nous permet de préciser le schéma de ces terpènes bicycliques, schéma que nous écrirons dans le cas du pinène : (II).



2 radicaux $\overset{+}{R}$-$\overset{-}{R}'$ pourront se fixer, soit en 1.2 (pinane III), soit en 2.8 (terpinéol IV) (2), soit en 6.8 (pinol V).

D'après cette façon de voir, la fixation en 2.6, observée dans toute une série de cas (chlorure de bornyle) semble due à une série de réactions telles que celles supposées par Aschan (3), réactions qui se conçoivent fort bien d'ailleurs par la théorie électronique.

e) *La formule du benzène.*

On sait que le noyau benzénique a des propriétés assez incompatibles avec la formule de Kékulé : existence d'un seul orthodisubstitué, grande stabilité des doubles liaisons, etc. Plusieurs hypothèses ont été faites pour combler cette lacune (4).

Thiele applique au benzène sa théorie des valences partielles ; il obtient un schéma du benzène qui est symétrique et ne présente

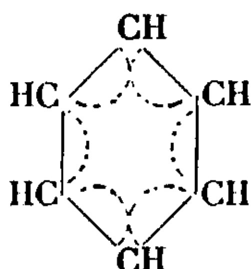
(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 897.

(2) Voir M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, p. 1463.

(3) Aschan, *Ann. Chem.*, 1912, t. 387, p. 1.

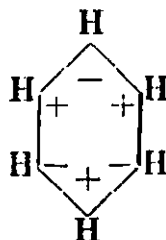
(4) Voir Henrich, Les théories de la chimie organique, p. 185 et suivantes, 1925, Payot, éd. Paris.

plus de valences libres. Ce schéma représente mieux que la formule à double liaison les propriétés du benzène :



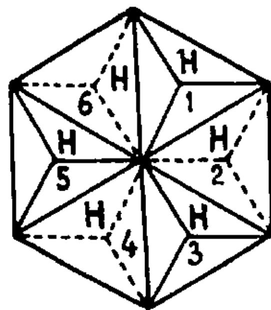
Mais cette théorie n'explique pas pourquoi cette pseudo-saturation du benzène est spéciale aux cycles à 6 atomes de carbone et pourquoi le *cyclo-octatétrène*, par exemple, à 8 atomes de C et 4 doubles liaisons, est un corps très fortement non saturé (1).

Lowry donne au benzène une formule semi-polaire que nous écrirons :



Cette formule (en supposant l'ouverture de la double liaison complète) exprime bien l'existence d'un seul ortho-bidérivé ; elle permet d'interpréter les lois de la substitution. Lowry attribue la saturation apparente du benzène au fait que chaque carbone positif se trouve encadré de carbones négatifs et inversement.

Si nous essayons de nous représenter la formule du benzène, à l'aide du schéma tétraédrique, nous sommes conduits à penser que l'une des formes les plus stables que l'on puisse imaginer est celle d'une chaîne hexagonale dans laquelle 3 doublets électroniques des doubles liaisons se trouveraient réunis au centre de l'hexagone.



On comprend :

1° Que sous cette forme symétrique, l'ensemble des trois doublets disposés au centre puisse tourner aisément, en sorte qu'une double liaison n'est pas plus spécialement entre les carbones 1.2, qu'entre les carbones 1.6, par exemple ;

(1) Willstatter et Waser, Bern. 44.3423, 1911.

2° Que les doubles liaisons aient une grande stabilité, que cependant quand une se rompt, cette rupture se fasse par la périphérie en sorte que la fixation intéresse deux carbones voisins.

f) *Triple liaison.*

La triple liaison entre deux atomes de carbone est représentée, suivant le schéma habituel, par 2 tétraèdres accolés par leurs bases et unis par trois doublets électroniques; sous sa forme active nous l'écrirons :

$$R-\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{C}-R'$$

Du fait du rapprochement des centres des tétraèdres accolés par leurs bases, les noyaux, par l'effet de leur répulsion mutuelle, tendent à se déplacer vers les sommets. Si l'un de ces sommets est un atome d'H, celui-ci prend des propriétés acides.

On pourrait ici, comme dans le cas de la double liaison, discuter l'influence des radicaux fixés aux carbones sur la réactivité de la triple liaison ainsi que sur les exaltations des indices physiques.

g) *Isomérisations diverses, racémisation.*

Ces transformations de la molécule sont liées à la labilité des liaisons; on conçoit l'intérêt que peut présenter pour l'étude et l'interprétation de ces réactions, les actions atomiques réciproques comme nous l'avons montré dans les cas précédents.

C. — *Mobilité de l'hydrogène.*

La liaison d'un atome quelconque A à l'hydrogène peut se formuler :

$$\begin{array}{ccc} & R_1 & \\ & : & \\ R_2\,: & A & :\,\overset{+}{H} \\ & : & \\ & R_3 & \end{array}$$

les groupes R_1, R_2, R_3 pouvant être simplement des doublets électroniques, quand la valence de A est inférieure à 4.

Le proton, formant le noyau de H, aura des tendances à se détacher de l'une des trois façons suivantes :

1° Sous forme d'ion $\overset{+}{H}$ comme dans HCl.

2° Sous forme d'ion $\overset{-}{H}$ comme dans LiH.

3° Sous forme atomique (.H).

Dans le premier cas, on dira que l'hydrogène a des propriétés acides. Le second cas, rare par suite de l'avidité assez faible de l'H pour les électrons, est celui de certains hydrures métalliques.

Le troisième cas doit se présenter chaque fois que de l'hydrogène est libérable par une élévation de température (AsH^3, etc.).

Acidité. — Etudions d'abord les conditions qui doivent faciliter la formation d'ions $\overset{+}{H}$ (acidité).

En général, nous pouvons prévoir que l'*hydrogène prendra des propriétés acides ou que ses propriétés acides deviendront plus nettes quand les radicaux R liés à l'atome A seront « répulsifs »*.

1° *A est un atome d'oxygène.* — R.O.H est moins acide que l'eau quand R est un radical attractif (radical paraffinique, radical $-NH^2$, etc.).

ROH est au contraire plus acide que l'eau quand R est un radical répulsif; tel qu'un halogène ou un carbone polarisé positivement.

Un carbone doublement lié à un autre carbone aura, par suite de sa polarité induite, nous l'avons vu, des propriétés répulsives vis-à-vis de l'oxygène; l'acidité de l'hydrogène lié sera donc accrue (phénols, acides organiques).

2° *A est un atome d'azote.* — Dans NH^3, l'hydrogène a des propriétés acides moindres que dans H^2O-; toutefois, NH^3 peut réagir sur Na (amidures).

L'acidité sera accrue dans : $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\rangle NH$ si R_1 R_2 sont des radicaux répulsifs. Eu particulier un atome doublement lié jouera ici ce rôle (grâce à sa polarité, comme dans le cas de l'oxygène).

Alors que le tétrahydropyrrol I est une base forte, le pyrrol II est acide faible, l'acide azothydrique III est un acide assez fort ainsi que les imides IV.



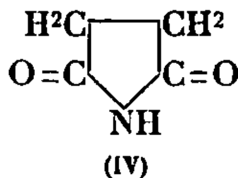
(I)



(II)

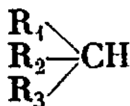


(III)

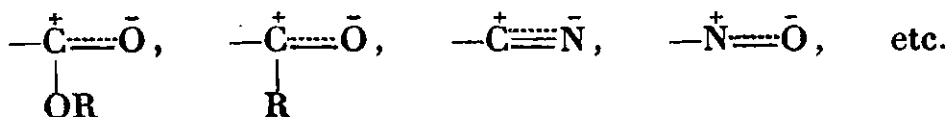


(IV)

3° *A est un atome de carbone.* — Dans CH^4 l'hydrogène n'a aucune propriété acide (car le carbone est encore moins avide d'électrons que l'azote) mais, comme dans le cas précédent, cette propriété apparaîtra dans le corps :



quand les radicaux R_1, R_2, R_3 seront répulsifs, par exemple :

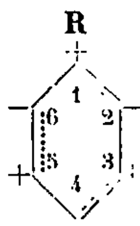


Nous voyons ici nettement que ces carbones doublement liés

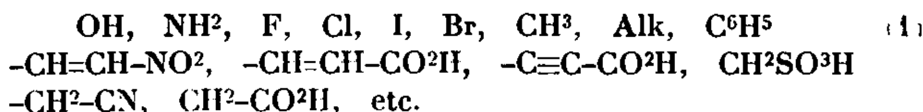
ont, grâce à la polarité dont nous avons parlé, une action répulsive plus forte qu'un élément électronégatif, car le chloroforme ne présente aucune acidité, tandis qu'une β-dicétone présente une acidité très nette.

Substitutions à l'hydrogène. — L'acidité, c'est-à-dire la tendance qu'a l'hydrogène à donner des ions $\overset{+}{H}$, commande la substitution d'atomes métalliques à l'hydrogène. La substitution d'atomes ou radicaux plus électronégatifs sera au contraire facilitée par le relâchement du doublet qui lie l'atome d'hydrogène avec l'atome de carbone; nous avons dit que ce relâchement est d'autant plus grand que les radicaux R, liés aux autres valences du carbone, sont plus attractifs.

Dans les noyaux benzéniques, on peut, par cette méthode, prévoir les règles de la substitution. Dans une combinaison Ar.R :

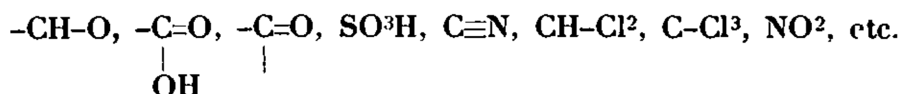


le sens de la polarisation du radical aromatique dépend, nous l'avons vu, de la nature de R. Si R est un radical attractif vis-à-vis du noyau benzénique, il polarisera positivement le carbone du noyau auquel il est lié, et, par suite, relâchera la liaison des hydrogènes fixes sur les carbones 2, 4 et 6. Si, au contraire, R est répulsif il relâchera les liaisons des hydrogènes fixés aux carbones 3 et 5. Les faits expérimentaux nous conduisent à classer ici, parmi les radicaux attractifs :



OH, NH^2, F, Cl, I, Br, CH^3, Alk, C^6H^5 (1)
$-CH{=}CH{-}NO^2$, $-CH{=}CH{-}CO^2H$, $-C{\equiv}C{-}CO^2H$, CH^2SO^3H
$-CH^2{-}CN$, $CH^2{-}CO^2H$, etc.

et parmi les radicaux répulsifs les radicaux suivants :



-CH-O, -C=O (avec OH), -C=O, SO^3H, C≡N, $CH{-}Cl^2$, $C{-}Cl^3$, NO^2, etc.

Les premiers de ces radicaux accroîtront donc la mobilité des hydrogènes situés en *o* et *p*, les seconds celles des hydrogènes situés en *m* (2).

En conséquence, un radical acide, par exemple NO^2, se substi-

(1) Signalons, sans chercher à l'expliquer, l'anomalie qui nous conduit à classer ici, Cl, Br, I parmi les radicaux attractifs, tandis que dans l'orthochlorophénol, ainsi que dans $-CCl^3$, il agit nettement comme radical répulsif. Cette anomalie nous montre combien relative est la distinction entre radicaux répulsifs et radicaux attractifs.

(2) Comparer : Obermiller : Die orientierende Einfluss in der Benzolkern-Leipzig, Barth, 1909 et Henrich, *loc. cit.*, p. 212.

tuera de préférence en méta par rapport à un radical attractif, et en ortho ou para par rapport à un radical répulsif; c'est là, sous une forme un peu différente la loi de substitution exprimée par Vorländer (1).

En résumé, dans ce qui précède, nous avons montré que la théorie de Lewis-Langmuir permet d'expliquer, à côté de la valence privilégiée, l'existence de valences déficientes; en même temps elle permet de prévoir la facilité d'ouverture des liaisons et, par suite, dans une certaine mesure, l'aptitude réactionneile. Voyons maintenant si cette théorie ne peut également permettre d'expliquer les autres anomalies de la valence.

IV. — Les valences complémentaires.

La théorie de Lewis-Langmuir permet, nous venons de le voir d'interpréter de façon satisfaisante les valences privilégiées des éléments normaux de la classification périodique. Mais nous savons que nombreux sont les cas où la valence de l'atome ou, du moins sa valence apparente, dépasse cette valence théorique.

La théorie de Kossel, celle de Werner, celle de Thiele cherchent l'explication des valences complémentaires dans les « affinités résiduelles ».

Ne pouvons-nous trouver dans la théorie de Lewis-Langmuir, précisée comme nous avons cherché à le faire à la lumière des faits chimiques, une interprétation de ces valences complémentaires? c'est ce que nous allons voir en étudiant quelques cas.

A. — *Liaisons complémentaires par l'H.*

Le cas le plus simple de liaisons complémentaires, est celui qui nous est offert par la molécule d'eau $(H^2O)^n$ dont l'indice d'association croît quand la température s'abaisse. Comment ces molécules d'eau sont-elles liées entre elles? On a cru longtemps que cette association était due à des valences complémentaires (tétravalence) de l'oxygène.

Lowry (2) a fait remarquer que l'hydrogène, par sa composition électronique (un proton et un électron dans l'atome) se met tout à fait à part parmi les éléments. L'ion H est constitué par un simple proton, sans enveloppe électronique; « il est donc naturel qu'il puisse être capté par le système électronique de quelque autre atome ». C'est ainsi que, dans un tube à vide, on peut observer l'addition des ions $\overset{+}{H}$ et des molécules de néon pour donner un hydrure instable.

Mais en outre, ce noyau de H *doit pouvoir servir de liaison entre deux molécules quelconques*, en s'affrontant à deux doublets non partagés portés par ces molécules. Dans tous ces composés, l'hydrogène se comportera comme s'il était bivalent, mais on voit la nature fragile de cette bivalence.

(1) *D. ch. G.*, t. **52**, p. 263 et 274.
(2) *Bull. Soc chim.*, t. **35**, p. 822.

Revenons au cas de l'eau. L'analyse par les rayons X des cristaux de glace a conduit Bragg à attribuer à cette glace une struc-

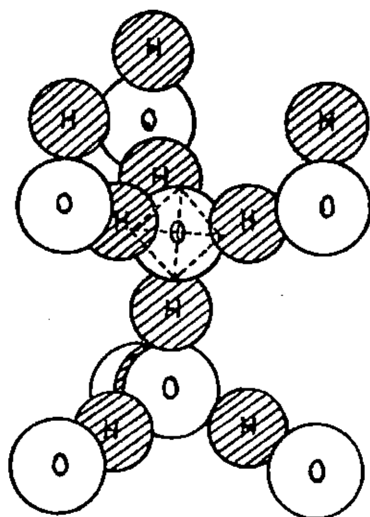
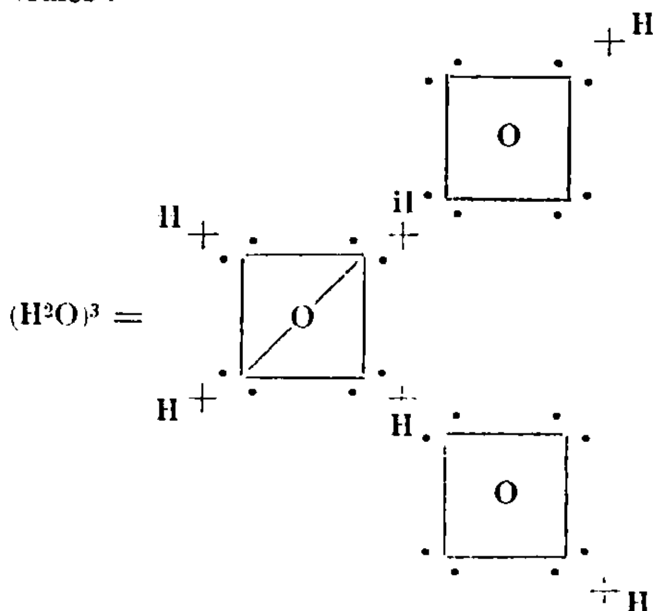


Fig. 1. — Structure des cristaux de glace d'après Bragg.

ture (voir fig. 1) dans laquelle chaque atome d'oxygène se trouve lié à 4 atomes d'H disposés aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier.

Cette structure illustre bien ce qui précède; elle vient confirmer la pseudobivalence de l'hydrogène; en même temps elle nous montre que O peut agir comme s'il était tétravalent et que ses 4 valences sont disposées aux sommets d'un tétraèdre, comme dans le carbone. A ses deux valences normales, il ajoute deux autres pseudovalences (celle de ses deux doublets non partagés) qui peuvent venir s'affronter à des atomes de H et ces pseudovalences ne se distinguent plus, dans l'édifice moléculaire, des 2 valences vraies :

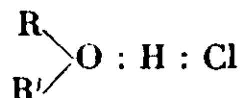


Ce que nous venons de dire pour l'eau devrait pouvoir se répéter pour tous les corps hydrogénés. Or, nous constatons aisément que l'hydrogène ne présente cette valence complémentaire que *dans les corps ayant une tendance notable à la dissociation ionique.* Ceci se comprend aisément : le proton H n'aura de tendance à s'associer à un doublet électronique que s'il est suffisamment éloigné du doublet auquel il est déjà lié pour que l'action électrostatique de l'ensemble sur le premier doublet soit finalement une attraction. Quant à l'*accepteur* de liaison complémentaire, ce sera un atome possédant des doublets non partagés. On sait que les gaz rares, eux-mêmes, sont susceptibles de donner des combinaisons moléculaires de ce genre.

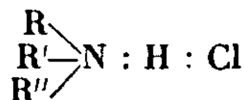
Nous est-il possible de prévoir l'aptitude de ces atomes à accepter, avec l'hydrogène, des liaisons complémentaires? D'après ce que nous venons de dire, l'atome accepteur doit posséder des doublets électroniques libres. En outre, nous devons nous attendre à ce que l'aptitude de ce doublet électronique à fixer un noyau de H soit d'autant plus grande que le doublet est lui-même moins attiré par l'atome qui le porte, c'est-à-dire d'autant plus grande que cet atome est plus attractif.

En somme, les liaisons de ce type auront lieu par l'hydrogène acide entre une *molécule acide* et un atome accepteur attractif; il leur correspond *tout une série de pseudo-sels se faisant sans élimination d'eau; ce sont les sels d'oniums.*

Les hydrates sont, nous l'avons vu, un premier exemple et plus généralement les sels d'oxonium :



L'azote aura une plus grande tendance à lixer un hydrogène acide que l'oxygène :



Cette tendance sera telle, ici, que le proton $\overset{+}{H}$ se trouvera plus fortement attiré vers l'atome saturé NR^3 que vers l'ion négatif $\overline{Cl}$ (1).

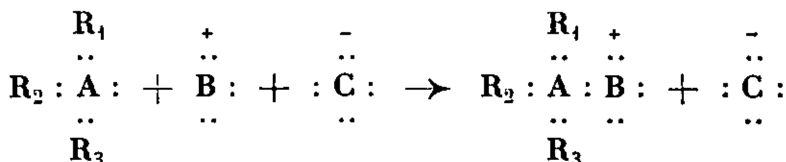
Il se fera par suite, un ion positif $\overset{+}{NR^3H}$ et un ion négatif $\overline{Cl}$.

Ces sels d'ammonium seront beaucoup plus stables que les sels d'oxonium comme nous venons de le prévoir. Il seront aussi plus stables que les sels de phosphonium pour les mêmes raisons (accroissement du diamètre) qui font que PH^3 est moins stable que NH^3. HF, acide plus faible que HCl, donne un dimère H^2F^2 et des sels KF : H : F assez stables.

(1) Voir, dans ce cas, le calcul de l'énergie produite par le rapprochement de l'iou H et du groupement NH^4 (Mauguin 1er Cons. Solvay, p. 228).

B. — *Liaisons complémentaires par un ion positif.*

Un ion positif pourra se fixer sur un atome saturé de la même manière que l'ion $\overset{+}{H}$: il viendra compléter son octet en empruntant un doublet non partagé de l'atome :



Cet ion complexe $A : \overset{+}{B}$ donnera, avec l'ion $\overset{-}{C}$ un sel.

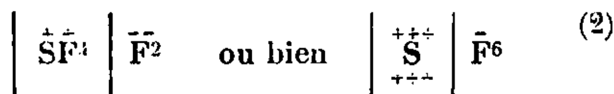
Notons ici que, contrairement à ce qui se passe dans le cas de la liaison par $\overset{+}{H}$, si le radical B est franchement métalloïdique, la *stabilité des complexes est d'autant plus grande que l'élément A est plus bas dans la colonne*. La stabilité de la liaison complexe $R^3{\equiv}A{:}\overset{+}{B}$ est d'autant plus grande encore ici qu'est grande la stabilité d'une liaison normale $R^2{=}A{:}B$.

Exemples. — NCl^3 est très instable; on n'obtient pas de chlorures supérieurs.

PCl^3 est très stable, il peut fixer deux autres Cl pour donner (1):



SF^2 est très stable (tandis que OCl^3 est instable) il donnera un hexafluorure très stable que nous écrirons :



La raison de cette stabilité doit être cherchée dans les actions électroniques.

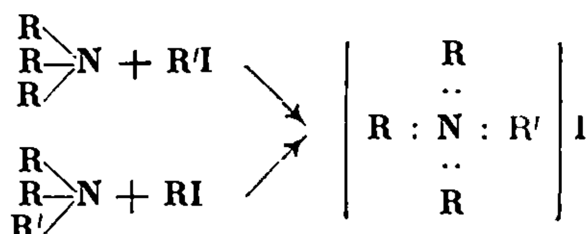
Il est possible qu'un jour le calcul, appliqué à des formes mieux précisées par les physiciens, nous permette de prévoir mieux les conditions de stabilité de ces complexes. Mon désir est seulement de donner ici une image stéréochimique de ces associations moléculaires par covalence. Je montrerai que, pour les éléments normaux de la classification périodique, et conformément à la théorie précédente, l'indice de coordination est égal (au maximum) à 4 dans les ions complexes, et que ceux-ci ont la symétrie tétraédrique. En sorte qu'en somme les valences complémentaires, comme les valences ordinaires, sont, pour ces éléments normaux

(1) Holroy, *J. of the Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2492.

(2) Sous cette seconde forme, on peut admettre que les 6 électrons du soufre ont été enlevés par les atomes de fluor donnant alors une combinaison purement polaire (par électro-valence).

de la classification périodique, assurées par des doublets électroniques disposés aux sommets d'un tétraèdre.

Remarquons d'ailleurs que, dans les ions complexes fournis par les valences complémentaires, rien ne distingue la nature des liaisons : on obtient, on le sait, le même iodure de triméthyléthylammonium par les deux réactions :



ce qui montre l'identité des quatre valences de l'azote.

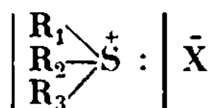
C. — *La symétrie tétraédriqae est conservée dans les combinaisons moléculaires des métalloïdes.*

Nous avons, dans notre précédente note sur ce sujet, étudié séparément quelques-unes des combinaisons moléculaires entrant dans le type précédent. Rappelons seulement ici quelques faits qui viennent appuyer notre hypothèse de la symétrie tétraédrique.

Pour l'*oxygène* (sels d'oxonium et hydrates) la symétrie tétraédrique est démontrée par la structure de la glace. En général les valences complémentaires de l'oxonium paraissent trop labiles pour qu'il soit permis d'isoler les isomères stéréochimiques que la théorie peut prévoir.

Mais ceci devient possible pour les homologues de l'oxygène qui, comme nous l'avons dit, donnent des complexes plus stables.

Avec le soufre, par exemple, on obtient des sels de sulfonium :



qui sont actifs, très stables, et restent actifs même à l'état ionisés (1).

Ce fait montre que le doublet qui reste non partagé au 4e sommet du tétraèdre du soufre, en maintient la dissymétrie comme le ferait un 4e radical dans le cas du carbone. De même, Pope et ses élèves (2) ont montré que les sels tétrasubstitués dissymétriques du sélénium, sont doués du pouvoir rotatoire.

Dans le cas de l'azote, on a signalé un grand nombre de sels d'ammonium quaternaires, optiquement actifs (3) et les oximes de la série cyclique présentent les isoméries correspondant aux

(1) Lowry, 3e Conseil Solvay, p. 430.
(2) *Trans. chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 1072 ; 1902, t. 81, p. 1552.
(3) Pope et Peachey, *Trans. chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 519.
Meisenheimer, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 3966 ; Ouspensky, *Bull. Soc. chim.*, t. 38, p. 595.

2 schémas stéréochimiques suivants (1) :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}\dot{\underset{\cdot}{N}}\diagdown OH \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}N\diagup^{OH}$$

V. — Les valences d'activation.

Enfin, dans le travail précité, nous avons signalé l'existence de toute une série de valences anormales attribuables à des arrangements différents des électrons dans l'atome libre, arrangements laissant des sommets de tétraèdre privés de leur doublet électronique comme cela se produit normalement par perte d'un ion négatif :

C ou C N O

Carbone N, P, As, Sb O, S, Se, Te

Nous avons donné à ces formes le nom de *formes actives* parce qu'elles correspondent à des états particulièrement actifs des éléments. Nous voyons, en effet, qu'*ils seront susceptibles de se fixer, par leur sommet libre, sur les doublets non partagés d'un atome quelconque pour donner des combinaisons, neutres au point de vue électrique et présentant des valences anormales.*

Pour l'*oxygène*, nous avons signalé que la forme active se rencontrait dans les peroxydes, tels que :

$H^2O^2 =$ H, H, O, O $\qquad O^3 =$ O, O, O

Dans les chlorates et les perchlorates :

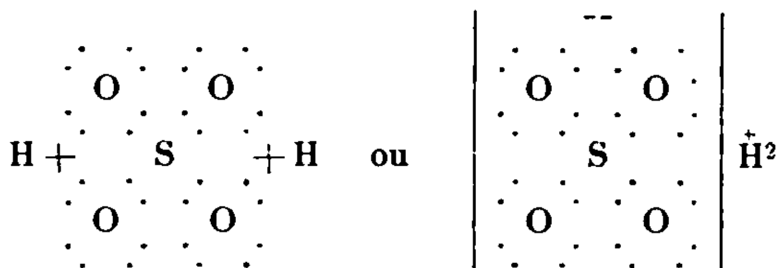
$$\left| :\ddot{Cl}:\ddot{O}: \right|^{-} \overset{+}{K} \qquad \left| \begin{matrix} :\ddot{O}: \\ :\ddot{Cl}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \end{matrix} \right|^{-} \overset{+}{K} \qquad \left| \begin{matrix} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \end{matrix} \right|^{-} \overset{+}{K}$$

Hypochlorite. Chlorate. Perchlorate.

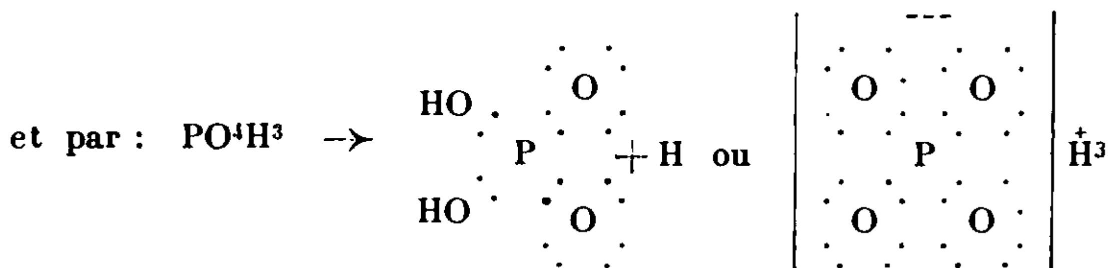
(1) *D. ch. G.*, t. 23, p. 2775.

Nous voyons ainsi apparaître un ion symétrique $\overline{ClO^4}$ qui, suivant une remarque déjà faite, doit, par suite de cette symétrie, avoir une stabilité particulièrement forte

D'autres exemples sont donnés par SO^4H^2.



et par : PO^4H^3 —>

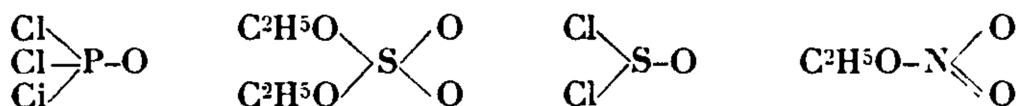


Je ne veux pas revenir ici plus longuement sur cette question, je me contenterai de signaler quelques faits de la chimie organique qui viennent à l'appui de ma thèse.

Sugden (1) a montré que si l'on désigne par γ la tension superficielle d'un liquide, D-*d* la différence de densité du liquide et de sa vapeur, M le poids moléculaire; la fonction :

$$\gamma^{\frac{1}{4}} \frac{M}{D - d}$$

qu'il appelle le *parachor* est indépendante de la température et est une fonction additive des atomes contenus dans la molécule. Cette méthode a permis à Sugden de révéler l'absence complète de doubles liaisons dans toute une série de corps, alors que les conceptions ordinaires de la valence conduisaient à admettre leur existence. C'est ainsi que l'on doit écrire : (1)



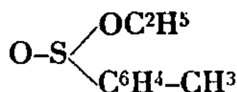
Ce sont précisément là les formules que nous sommes conduits à écrire d'après nos hypothèses, *les atomes d'O simplement liés dans ces formules étant, sous la forme active, attachés aux doublets électroniques non partagés de P, S, N.*

Mais il y a mieux, Philips (2) a montré que les éthers *sulfiniques*

(1) *J. chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1177, — Lowry, *Bull. Soc., Chem.*, 1926, t. 39, p. 205.

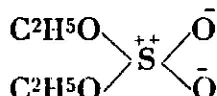
(2) *J. chem. Soc.*, 1925, t. **127**.

sont optiquement actifs, ce qui n'est possible qu'avec la formule dissymétrique :



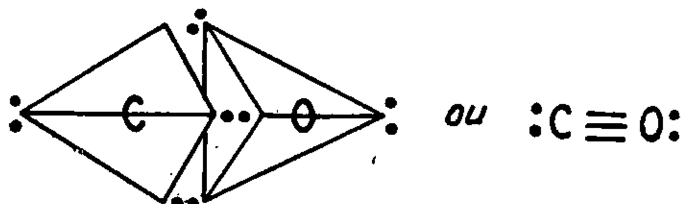
dans laquelle l'O simplement lié est encore un oxygène actif associé à un des doublets non partagés du soufre. Cet atome de soufre devient asymétrique grâce au doublet électronique qui occupe le 4e sommet du tétraèdre de valence.

Lowry a interprété ces faits en considérant ces oxygènes monovalents comme possédant une liaison semi-polaire par exemple :



mais nous ne voyons pas trop ce que signifie cette ionisation qui ne correspond pas à une ouverture de valence possible, et elle n'explique pas l'activité du sulfinate.

Dans le cas du carbone, la forme active doit exister dans l'oxyde de carbone :



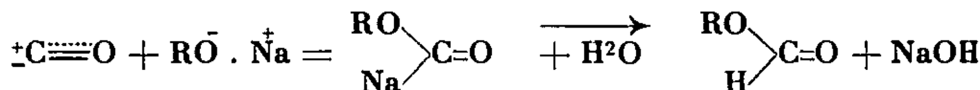
qui se trouverait avoir ainsi une triple liaison.

Dans CO, les valences libres du carbone ne sont pas libres au sens strict du mot, car on sait que CO est très peu actif. C'est par l'ouverture de la 3e liaison d'activation entre C et O que C apparaît polarisé :



et susceptible de fixer les radicaux $\overset{+}{R}$....$\overset{-}{R}'$ sur le carbone.

Cette façon de voir est d'accord, d'une part avec la stabilité de CO à haute température (comme pour C^2H^2); d'autre part, avec le fait que les alcoolates alcalins donnent des formiates suivant une réaction que nous pouvons formuler :



de même s'explique la formation de $Cl^2C{=}O$.

Conclusions.

Je me suis efforcé, dans ce qui précède, de montrer le parti que semble pouvoir tirer la chimie, et particulièrement la chimie organique, des théories modernes de la constitution de l'atome.

1° Ces théories nous permettent de ramener, au moins pour les métalloïdes, les divers types de valences à un type unique : la covalence; les valences complémentaires s'interprètent par l'action, sur les ions, des doublets électroniques; les valences anormales (valences d'activation) par des arrangements particuliers des électrons périphériques, et les valences déficientes par les actions des radicaux saturants sur les doublets électroniques.

2° Ces théories permettent également de généraliser la représentation tétraédrique, si précieuse pour le carbone.

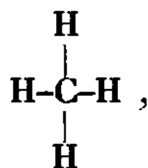
3° Enfin, nous avons cherché à montrer le parti que la chimie semble devoir tirer, pour l'explication des réactions, des actions réciproques des radicaux dans la molécule. C'est là, sans doute, le problème le plus élevé qui se présente aujourd'hui au chimiste : rechercher des lois générales qui régissent les réactions et en permettront la prévision. Il semble que dans cette voie, la théorie électronique de la valence doive être une aide et un guide précieux.

Je m'excuse de n'avoir, dans ce qui précède, qu'à peine effleuré ce vaste sujet, mais j'ai eu surtout l'intention de poser des problèmes et non l'ambition de les résoudre. Je serais heureux si mon exposé avait réussi à intéresser mes auditeurs et à attirer vers ces grands problèmes de chimie théorique quelques-uns de nos jeunes et actifs collègues.

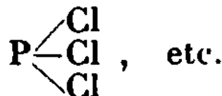
Appendice.

Réprésentation des diverses sortes de liaisons. — Il semble maintenant nécessaire de distinguer, dans les formules développées les divers types de liaisons. Nous avons somme toute 4 types à représenter :

1° La *liaison normale.* Pour chaque atome (et sauf les cas étudiés de valences déficientes), le nombre de ces liaisons est égal à la valence normale de l'élément, déterminée, comme il a été dit, par sa position dans la classification périodique. Nous proposons de conserver, pour figurer cette liaison, le trait — déjà utilisé en chimie organique :



,


,


, etc.

2° La *liaison ionique* que nous pourrons représenter par un trait vertical :

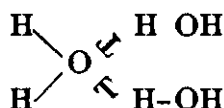
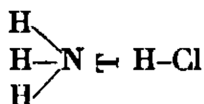
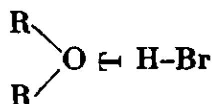


,

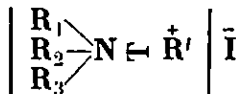

La liaison ionique, sauf les cas signalés ci-dessous, tiendra la place d'une liaison normale.

3° La liaison par *valence complémentaire* qui se fera entre un doublet non partagé d'un atome normalement saturé et un atome d'H ou un ion positif. Je propose de représenter ici cette liaison

par un T couché dont la barre sera tournée vers l'atome qui fournit le doublet de liaison :

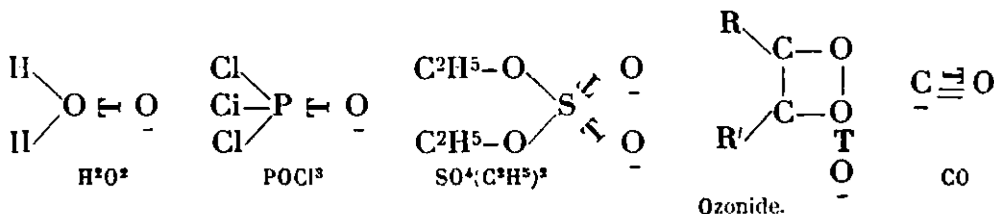
Lorsque la liaison se fait sur un ion positif, notons que l'ion négatif se trouve libéré ; il ne peut que se juxtaposer à l'ion complexe; pour mettre en évidence ce fait nous encadrerons cet ion complexe entre 2 traits verticaux :

Notons enfin, que dans cet ion complexe rien ne distingue plus, en réalité, la liaison complémentaire des liaisons vraies et que nous pourrions ici supprimer la représentation spéciale de la valence complémentaire en notant qu'alors, dans un ion complexe positif la valence de l'élément central se trouvera accrue d'un nombre égal à la charge de l'ion.

En tous cas, la somme des valences normales et des valences complémentaires est l'*indice de coordination*; pour les éléments normaux que nous étudions ici (H mis à part) il est, au maximum, égal à 4.

4° *La liaison par valence d'activation*. Cette liaison ne diffère pas, en principe, de la précédente, ce qui change c'est l'arrangement de la couche électronique externe de l'atome actif. Nous proposons donc de conserver la représentation de la liaison par valence complémentaire en soulignant simplement l'atome actif :



On devra observer que, pour un atome actif, la valence d'activation doit compter double.

En somme, la somme des liaisons normales et du double des liaisons d'activation doit être égale à la *valence normale*, les liaisons complémentaires n'entrant pas dans le calcul.

De la sorte la valence prend une valeur déterminée pour chaque élément et nous précisons, par la même occasion, l'indice de coordination.

Ces représentations nous paraissent susceptibles d'apporter plus d'unité dans les formules, de permettre de figurer stéréochimiquement les diverses molécules et de prévoir des isoméries possibles.

Bibliographie.

Les définitions de la valence.

G. Urbain. — Les valences chimiques. 3e Conseil de Chimie Solvay.
Lowry. — Mécanisme de la transformation chimique. 2e Conseil Solvay.
F. Henrich. — Les théories de la chimie organique, traduction de M. Thiers. Payot, éditeur.
Biltz. — *Zeit. phys. Chem.*, t. **67,** p. 561; *Bull. Soc, chim.*, t. **8,** p. 801.
Job. — *Bull. Soc. chim.*, 1913, t. **13,** p. 200.
Bray. — *Ann. chem. Soc.*, t. **35,** p. 1440; *Bull. Soc. chim.*, t. **16,** p. 1.
Lewis. — *Ann. chem. Soc.*, t. **35,** p. 1440 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **16,** p. 1.
Durand et Naves. — *Bull. Soc. chim.*, t. **37,** p. 1147.
Sidgwick. — Les valences variables. 3e Conseil de Chimie Solvay, p. 390.
Crymble. — *Chem. Soc.*, t. **101,** p. 266; *Bull. Soc. chim.*, t. **12,** p. 1036.
Landrieu. — Conférence. *Bull. Soc. chim.*, t. **31,** p. 1217.

Les représentations physiques de la valence.

A. Lepape. — La discontinuité et l'unité de la matière, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31,** p. 1.
Kossel. — Les forces de valence et les spectres de Röntgen, trad. Golay. Libr. Blanchard, Paris, 1922.
Mauguin. — 1er Conseil Solvay, 1925, p. 243.
Lewis. — L'atome et la molécule. *Ann. chem. Soc.*, t. **38,** p. 762; *Bull. Soc. chim.*, t. **20,** p. 465; *Trans. Farad. Soc.*, 1923, t. **19,** p. 452; *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 730.
Langmuir. — *Amer. chem, Soc.*, t. **41,** p. 868 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **28,** p. 33; *Amer. chem. Soc.*, t. **41,** p. 1543; *Bull. Soc. chim.*, t. **28,** p. 113; *Amer. chem. Soc.*, t. **42,** p. 274 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **28,** p 386.
Lowry. — Conférence. *Bull. Soc. chim.*, t. **35,** p. 524-905.
Lowry et Burger. — *Chem. Soc.*, t. **123,** p. 2111; *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 161.
Fowler. — *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 731.
Sidgvick. — *Trans. Farad. Soc.*, t. **19,** p. 469; *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 731-737. — Discussions sur la théorie électr. de la valence. *Trans. Farad. Soc.*, t. **19,** p. 476.
Lowry. — *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 733.
Stugen. — *Chem. Soc.*, t. **123,** p. 1860; *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 553.
Robinson. — *Trans. Farad. Soc.*, t. **19,** p. 506; *Bull. Soc. chim.*, t. **36,** p. 735.

DUTOIT. — Conférence. *Bull. Soc. chim.*, t. **43**, p. 785.
ARSEM. — *Am. chem. Soc.*, t. **36**, p. 1655; *Bull. Soc. chim.*, 1915, t. **18**, p. 81.
BRUNEL. — *Bull. Soc. chim.*, t. **18**, p. 449.
NOYES. — Valences pos. et négat. Conférence. *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 425.

Orientation des valences.

LOWRY. — 3e Conseil Solvay, p. 439.
LOWRY. — 2e Conseil Solvay.
PICARD et DARDEL. — *Bull. Soc. chim.*, t. **20**, p. 1491.
OUSPENSKY. — *Bull. Soc. chim.*, t. **38**, p. 595.
GUY. — *Zeit. f. Electroch.*, t. **27**, p. 371 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 6.
STROMHOLM. — *Zeit. Ann. chem.*, t. **11**, p. 237.
ARMSTRONG et ROD. — *Bull. Soc. chim.*, t. **14**, p. 104.
BRAGG. — 1er Conseil de Chimie Solvay, p. 93.
MAUGUIN. — 1er Conseil de Chimie Solvay, p. 243.
WALDEN. — 3e Conseil de Chimie Solvay, p. 430. Discussion.

Valences déficientes. — Capacités affinitaires.

TIFFENEAU et ORÉKHOFF. — 2e Conseil Solvay, p. 247.
URBAIN. — 3e Conseil Solvay, p. 313.
SIDGWICK. — Valences variables. 3e Conseil Solvay, p. 390. Discussion.
WALDEN. — Radicaux libres. 3e Conseil Solvay, p. 430.
SCULENK. — *Ann. chem.*, t. **394**, p. 178; *Bull. Soc. chim.*, t. **14**, p. 497.
BŒSEKEN. — *R. Tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 76; *Ball. Soc. chim.*. t. **11**, p. 812.
RIDEAL. — *Bull. Soc. chim.*, t. **36**, p. 736.
SCHOLL. — *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 294.
COLE. — *Phil. Journ. of Sc.*, t. **19**, p. 681; *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 2078.
LECHER, KÖBERLE et STŒCKLIN, *Bull. Soc. chim.*, t. **38**, p. 769.

Doubles et triples liaisons. — Tautomérie, etc.

EISENLOHR. — *D. ch. G.*, t. **44**, p. 3188; *Bull. Soc. chim.*, t. **12**, p. 587.
TCHITCHIBABINE. — *Bull. Soc. chim.*, t. **12**, p. 975.
FRY. — *Am. Chem. Soc.*, t. **36**, p. 248; *Bull. Soc. chim.*, t. **16**, p. 449.
KERMACH et ROBINSON. — *Chem. Soc.*, t. **21**, p. 427.
PERKINS. — *Phil. Journ. of Sc.*, t. **19**, p. 645; *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 2077.
LOWRY. — Conférence. *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 524-905; *Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 203.

Lowry. — 2e Conseil de Chimie Solvay.
Gilet. — *Ball. Soc. chim.*, t. **41**, p. 927.
Urbain. — 3e Conseil Solvay, p. 334.
Chavanne. — 3e Conseil Solvay, p. 185. Discussion.
Prévost. — *Thèse.* Paris 1928.
Henrich. — Les théories de le chimie organique.

Valences complémentaires.

Ephraïm. — *Bull. Soc. chim.*, t. **12**, p. 249; t. **14**, p. 993; t. **16**, p. 19; t. **20**, p. 358.
Turner et Merry. — *Bull. Soc. chim.*, t. **10**, p. 1208.
Thole. — *Bull. Soc. chim.*, t. **10**, p. 1208; t. **14**, p. 786.
Barker. — *Bull. Soc. chim.*, t. **14**, p. 534.
Meisenheiner. — *Bull. Soc. chim.*, t. **14**, p. 1019.
Hinsberg. — *J. f. prakt. Chem.*, t. **98**, p. 145; *Bull. Soc. chim.*, t. **28**, p. 481.
Lowry. — *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 524.
Lowry et Burges. — *Chem. Soc.*, t. **123**, p. 2111; *Bull. Soc. chim.*, t. **36**, p. 161.
Lowry. — *Bull. Soc. chim.*, t. **36**, p. 1098.
Lowry. — 2e Conseil Solvay.
Sidgwick. — 3e Conseil Solvay, p. 400.
Urbain. — 3e Conseil Solvay, p. 323.
Wenzel. — *Mon. chem.*, t. **38**, p. 267; *Bull. Soc. chim.*, t. **24**, p. 162.
Reichler. — *Bull. Soc. chim.*, t. **36**, p. 76.
Harger. — *Bull. Soc. chim.*, t. **42**, p. 25.
Mos et Mac Intosch. — Oxonium. *Bull. Soc. chim.*, t. **14**, p. 995.
Tchelinsef. — *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 741.
Lecher. — Soufre. *D. ch. G.*, t. **48**, p. 521; *Bull. Soc. chim.*, t. **20**, p. 382.
Lowry. — *Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 203.
Walden. — 3e Conseil Solvay.
Picard et Dardel. — *Bull. Soc. chim.*, t. **30**, p. 1491.
Landrieu. — *Bull. Soc. chim.*, t. **31**, p. 1217.
Hantzsch. — Carbonium. *D. ch. G.* t. **54**, p. 2567, 2573, 2627; *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 486-489.
Weisenberger. — *Bull. Soc. chim.*, t. **40**, p. 738.

Valences anormales (d'activation).

Lowry. — *Bail. Soc. chim.*, t. **39**, p. 203.
Mund. — Formes actives des éléments. 3e Conseil Solvay, p. 49.
Blanchard et Gilliland. — *Ball. Soc. chim.*, t. **40**, p. 711.
Sidgwick. — 3e Conseil Solvay.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 13 FÉVRIER 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Salomon STERN, Pierre BIROLAUD, Jorge ANCIZAR-SORDO, John Charles WITHERS, présentés à la séance précédente.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. Alexis TAMISSIER, ingénieur-chimiste E. C. I. L., étudiant de Doctorat à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon et Jean MARCON, professeur d'Ecole normale, étudiant d'agrégation à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, présentés par MM. V. GRIGNARD et M. AUMÉRAS.

MM. Etienne ANDOR, 15, avenue de Boisséjour, à Clermont-Ferrand;

Enrique CAMACHO, 71, boulevard Côte-Blatin, à Clermont-Ferrand;

Joseph COUDERT, 32, rue de la Poste, à Beaumont (Puy-de-Dôme);

Jean MATET, 6, place de la Bibliothèque, à Moulins (Allier);

Léon POITEVIN, 19, boulevard Desaix, à Riom (Puy-de-Dôme). étudiants à l'Institut de Chimie et de Technologie industrielles de la Faculté des Sciences de Clermont, présentés par MM. BERT et DORIER.

M. Michel RAYNAUD, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, préparateur à l'Institut de Chimie et de Technologie industrielles de Clermont-Ferrand, présenté par MM. BERT et DORIER.

Docteur Raoul VAURS, chef de Laboratoire des Hôpitaux de Clermont-Ferrand, chargé de cours à l'Ecole de Médecine, Hôtel-Dieu de Clermont-Ferrand, présenté par MM. BERT et DORIER.

M. Georges SANDOR, licencié ès sciences, 4, rue Pétrelle, Paris, présenté par MM. KAHANE et MACHEBŒUF.

M. Marcel PATRY, licencié ès sciences physiques, 1, rue Grandville, Nancy, présenté par MM. A. TRAVERS et P. LAFFITTE.

M. Jean HARISPE, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste I. C. P., 112, avenue de Ceinture, Saint-Gratien (Seine-et-Oise), présenté par MM. DELÉPINE et CHARONNAT.

M[lle] Marcelle GRANDPERRIN, ingénieur I. C. P., pharmacien, licenciée ès sciences, 35, rue de Lille (7e), présenté par MM. DELÉPINE et CHARONNAT.

La Société a reçu les livres suivants :

Programmes du Conservatoire national des Arts et Métiers (Haute Ecole d'application des connaissances scientifiques), Vuibert, Paris.

La Hongrie et la civilisation, par Georges LUKÁCS, en 3 tomes, la Renaissance du Livre, Paris.

Où en est l'électrochimie, par Paul BARY, GAUTIER-VILLARS, Paris.

Tables de p_H, par E. VELLINGER, *Station océanographique de Salammbô*, Carthage, Tunisie, 1930.

Viscosité et rigidité des liquides, par J. DUCLAUX, Société d'éditions scientifiques, Paris, 1930.

Table des matières des volumes I à V (années 1910 à 1922) *des Tables annuelles internationales de constantes et données numériques*, GAUTHIER-VILLARS, Paris, 1930.

MORANI V. e MARIMPIETRI L. : *Ulteriori studi sul potere tampone dei vini : conservazione e gessatura* ;

Dr. Valentino MORANI : *La ricerca delle aggiunte di acidi minerali nel vino mediante il potenziometro* ;

Prof. G. TOMMASI, Dott. S. DOJMI di DELUPIS : *Esperienze di concimazione con fosforiti* ;

extraits des *Annali della Stazione chimico-agraria sperimentale di Roma*.

André DANSETTE, *Amides et imides dérivées du vanadium*, thèse de doctorat, Paris, 1930.

La Société a reçu un pli cacheté, n° 545, de la Société PROGIL, 10, quai de Serin, Lyon, déposé le 2 février 1931.

Diagrammes de fusion des systèmes I^2Hg-SO^4Hg, Br^2Hg-SO^4Hg, Cl^2Hg-SO^4Hg.

M. PAIĆ expose ce qui suit :

En chauffant ensemble vers 300° l'acide sulfurique concentré et l'iodure mercurique, en quantités équivalentes, nous avons constaté, d'accord avec Souville, la formation de la combinaison I^2HgSO^4Hg. Pour mieux connaître les circonstances dans lesquelles se forme cette combinaison, nous avons étudié le diagramme de fusion du système I^2Hg–SO^4Hg. Le diagramme obtenu permet de caractériser une combinaison de formule $I^2Hg.SO^4Hg$, instable aux températures supérieures à sa température de fusion (332°).

Dans les systèmes Br^2Hg-SO^4Hg et Cl^2Hg-SO^4Hg il n'y a pas formation de combinaisons. La solubilité du sulfate mercurique

dans les halogénures mercuriques diminue quand on passe de l'iodure mercurique au chlorure mercurique.

Ces résultats ont été confirmés par l'étude aux rayons X des différentes phases.

SÉANCE DU VENDREDI 27 FÉVRIER 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Sont nommés membres titulaires :

Mlle M. GRANDPERRIN, MM. A. TAMISSIER, J. MARCON, E. ANDOR, E. CAMACHO, J. COUDERT, J. MATET, L. POITEVIN, M. RAYNAUD, G. SANDOR, M. PATRY, J. HARISPE, le Dr R. VAURS, présentés à la Séance précédente.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. M. PRETTRE, assistant à la Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie minérale, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5e), présenté par MM. Pascal et Güichard.

M. Dimitri MIRA, 69, rue Truffaut, Paris (17e), présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. Emil SEVERIN, professeur à l'Ecole polytechnique, 132, Calea Grivitei, Bucarest (Roumanie);

M. le Dr Paul STAEHELIN, professeur à l'Ecole polytechnique, 132, Calea Grivitei, Bucarest (Roumanie), présentés par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

M. A. POLICARD, licencié ès sciences physiques, 1, place Raspail, Lyon (Rhône), présenté par MM. LEULIER et LOCQUIN.

M. le Dr MOUSSLI, ingénieur-chimiste, Docteur en médecine et Docteur en pharmacie, Saint-Ylié (Jura), présenté par MM. CHAUVENET et DELÉPINE.

M. Rémy ANNEQUIN, professeur agrégé de physique et de chimie, Lycée de Montluçon (Allier);

M. Pierre GAUTHIER, assistant de chimie à la Faculté des Sciences de Clermont, 11, boulevard Lafayette, Clermont-Ferrand.

M. Alphonse Gabriel de LAGAYE DE LANTEUIL, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, météorologiste, Observatoire, côte du Landais, Clermont-Ferrand, présentés par MM. THOMAS et BERT.

M. Gustave GIMON, 9, rue Bonnabaud, Clermond-Ferrand, présenté par MM. BERT et DORIER.

La SOCIÉTÉ D'ASSAINISSEMENT, 1, avenue de Beaumont, Clermont-Ferrand, présenté par MM. BERT et FRIC.

3 plis cachetés ont été déposés :

N° 546 de M. J. CAMPARDON, reçu le 13 février 1931.

N° 547 de MM. L. PALFRAY, A. LEMAN et Mlle Denise SONTAG, reçu le 24 février 1931.

N° 548 de M. P. CARRÉ et P. BLAIZOT, reçu le 27 février 1931.

Sur la théorie quantique de la valence.

M. BAUER expose la première partie de sa Conférence, qui sera publiée dans un prochain *Bulletin.*

SÉANCE 13 MARS 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Sont nommés membres titulaires :

MM. M. PRETTRE, Dimitri MIRA, Emil SEVERIN, Dr Paul STAEHELIN, M. A. POLICARD, le Dr MOUSSLI, MM. R. ANNEQUIN, P. GAUTHIER, A. Gabriel de LACAYE DE LANTEUIL, G. GIMON, la Société d'assainissement de Clermont-Ferrand.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Jean AVENET, ingénieur-chimiste I. C N., Aciéries d'Imphy, présenté par MM. TRAVERS et MALAPRADE.

MM. Georges SUBRA, ingénieur-chimiste, 2, boulevard Carnot, Toulouse; Paul BLANC, préparateur à l'Institut de Chimie, rue Sainte-Catherine, Toulouse, présentés par MM. SABATIER et FOUQUE.

MM. Jacques YVON, Professeur de Physique, 84, rue Louis-Thuillier, Amiens (Somme); Jean GRARD, docteur ès-sciences, 2, rue de Buenos-Ayres, Paris; Marcel FRÈREJAQUE, 41, rue Boulard, Paris, et Réginald WAKEMAN, Fondation des Etats-Unis, 7, boulevard Jourdan, Paris, présentés par MM. LESPIEAU et BOURGUEL.

M. Louis GUILLEMINOT, ingénieur-chimiste, liceucié ès-sciences, 7, boulevard de la Pyramide, Clermont-Ferrand, présenté par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

MM. Louis ALHÉRITIÈRE, ingénieur E. P. C. I, licencié ès sciences, 6, rue de Lyon, Paris (12e); Maurice LOURY, ingénieur, E. P. C. I, 28, rue Traversière, Alfortville (Seine); René ALQUIER, ingénieur E. P. C. I., Laboratoire de Chimie organique du Collège de France; Paul CHOVIN, ingénieur, E. P. C I., 3, rue du Départ, Paris; BILLIÈRE, ingénieur, I. C. N., 46, rue du Moulin-de-Beurre, Clamart (Seine), présentés par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

Mlle Renée GILLET, Docteur ès-sciences, 121, rue Saint-Laurent, Liège (Belgique), présentée par MM. Alfred GILLET et DELÉPINE.

Un pli cacheté a été déposé le 3 mars 1931 sous le n° 549 par la Société Progil.

Sur la théorie quantique de la valence.

M. BAUER, termine la conférence qui avait fait l'objet de la précédente séance.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

SÉANCE DU VENDREDI 16 JANVIER 1931.

Présidence de M. V. THOMAS, *président.*

Election du Bureau pour 1931.

MM. V. THOMAS, *Président.*
FRIC et GROS, *Vice-Présidents.*
BERT, *Secrétaire.*

Sur les constantes physiques du p-cymène.

M. L. BERT expose ce qui suit :

K. v. Auwers a montré (*D. ch. G.*, t. **55**, 1922, p. 3872) que les propriétés des carbures de la série benzénique dépendaient assez souvent de leur mode de préparation. Les écarts sont particulièrement importants pour le *p*-cymène. K. v. Auwers en a conclu que le *p*-cymène pur restait à préparer.

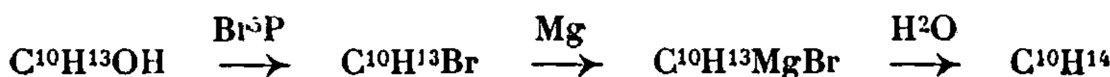
A l'occasion de recherches sur l'édification de la série *p*-cyménique à partir de l'alcool isopropylique (*Bull. Soc. chim.* [4], t. **37**, 1925; p. 1252), j'ai proposé comme solution du problème soulevé par Auwers, le *p*-cymène obtenu à partir du thymol, en décomposant par l'eau le magnésien du 3-bromo-*p*-cymène qu'on en dérive.

Dans un important travail sur le *p*-cymène produit accessoire de la fabrication de cellulose au bisulfite, M. E. Boedtker (*Journ. Pharm. chim.* [8], t. **9**, 1929 ; p. 417) ayant à comparer son carbure soigneusement purifié à un échantillon de *p*-cymène d'autre provenance reconnu pur, a adopté les constantes du *p*-cymène du thymol que j'avais indiquées, car disait-il : « En ce qui concerne les données numériques qui se trouvent en abondance dans la littérature, elles ont évidemment rapport à un cymène plus ou moins impur. Cependant, il n'en est pas de même du produit préparé par M. L. Bert en partant du thymol ».

Dans une récente publication sur les constantes physiques du *p*-cymène, MM. F. Richter et W. Wolf (*D. ch. G.*, t. **63**, 1930; p. 1721) prétendent que les essais de préparation synthétique du *p*-cymène pur jusqu'ici connus n'ont pas conduit au but. « La raison de cet insuccès, disent-ils, réside dans le fait que la voie de la synthèse est en général trop pénible et trop coûteuse. Il en résulte que la plupart des substances sont préparées en quantités de 20 à 30 gr., au lieu qu'il en faudrait plusieurs centaines de gr. au moins pour un contrôle de pureté suffisant ». Après avoir éprouvé eux-mêmes les difficultés de la purification du *p*-cymène

obteuu par déshydratation du camphre par P^2O^5, les auteurs allemands le considèrent néanmoins comme le *p*-cymène purissimum

Je ferai remarquer que l'on peut préparer telle quantité de *p*-cymène que l'on veut, à partir du thymol. Rien de plus facile et de plus rapide à réaliser, en effet, que la suite de réactions :



Je maintiens que, tous comptes faits, il est préférable de s'adresser au thymol lorsqu'on veut se procurer rapidement et sûrement un échantillon de *p*-cymène ne laissant rien à désirer au point de vue de la pureté.

Contribution à l'étude du phénylpropine vrai.

M. M. Raynaud a cherché à étendre au phénylpropine vrai quelques-uns des résultats obtenus par Moureu et ses élèves avec le phénylacétylène.

Le phénylpropine vrai préparé par action de l'amidure de sodium sur l'ω-chlorallylbenzène, suivant les indications de MM. Bourguel et Bert a été : 1° sodé au sein d'éther anhydre ; 2° mis à bouillir 24 h. avec une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium.

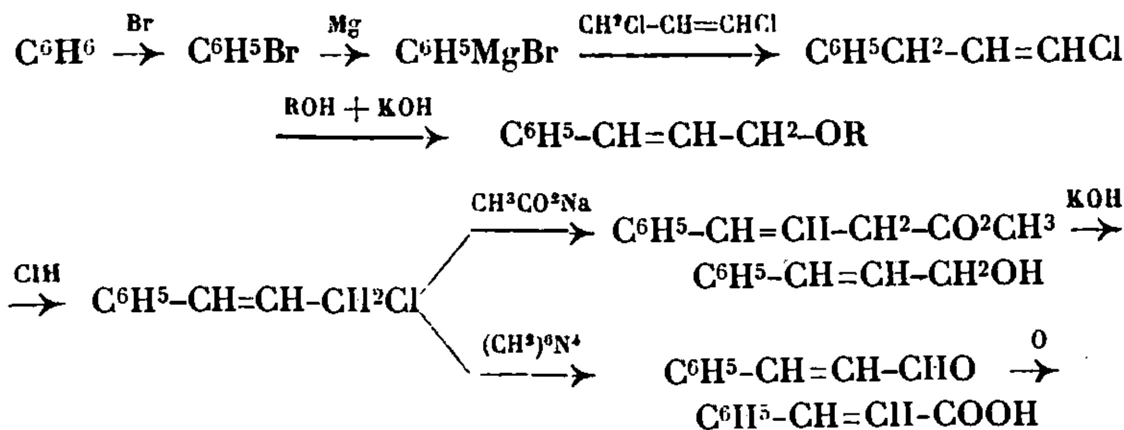
Le dérivé sodé traité par le chlorure d'acétyle et le magnésien par l'orthoformiate d'éthyle, dans l'espoir d'obtenir respectivement : $C^6H^5.CH^2.C{\equiv}C.COCH^3$ et $C^6H^5.CH^2.C{\equiv}C.CH(OC^2H^5)^2$ n'ont donné à l'analyse immédiate que des goudrons au lieu des produits attendus.

Ces essais bien que peu encourageants, sont poursuivis.

Sur l'édification de la série cinnamique.

M. L. Bert a trouvé dans le dichloro-1.3-propène un remarquable agent d'édification de la série cinnamique.

La synthèse est résumée pour la série cinnamique proprement dite dans le tableau suivant :



R représente les radicaux : CH^3, C^2H^5, C^3H^7n, $(CH^3)^2CH$, C^4H^9n, $(CH^3)^2CH.CH^2$, $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2$, $C^6H^5.CH^2$.

Sauf pour l'aldéhyde cinnamique (20 à 30 0/0), les rendements sont des plus satisfaisants.

La même suite de réactions appliquées aux *o*-, *m*-, *p*-bromotoluènes, au 4-bromo-*m*-xylène, au 2-bromo-*p*-xylène, au *p*-bromocumène, au 2-bromo-*p*-cymène a donné jusqu'ici, avec les mêmes rendements élevés : 56 éthers oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoylcinnamyle et 7 homologues : 1° du chlorure de styryle ; 2° de l'acétate de cinnamyle ; 3° de l'alcool cinnamique ; 4° de l'aldéhyde cinnamique, soit au total 83 composés nouveaux.

Une série de mémoires détaillés paraîtra au *Bulletin*.

L'exploration de ce vaste domaine, commencée en 1924, est poursuivie avec la collaboration de nombreux élèves.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 31 JANVIER 1931.

Présidence de M. BOURION, *président.*

Sur la déshydratation des alcools cycliques secondaires.

M. BARBIER expose au nom de M. VAVON et en son nom les résultats obtenus dans une étude de la déshydratation d'une trentaine d'alcools secondaires appartenant aux séries cyclopentanique, cyclohexanique, terpénique, aliphatique.

La déshydratation est suivie par titrage au brome du carbure éthylénique formé.

L'allure des courbes — alcool déshydraté, temps — est la même que l'on emploie comme catalyseur l'iode, l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique en solution dans l'oxyde de butyle; la déshydratation a l'allure d'une réaction autocatalytique, les courbes présentent un point d'inflexion.

Les alcools cyclopentaniques se déshydratent plus facilement que les alcools cyclohexaniques correspondants.

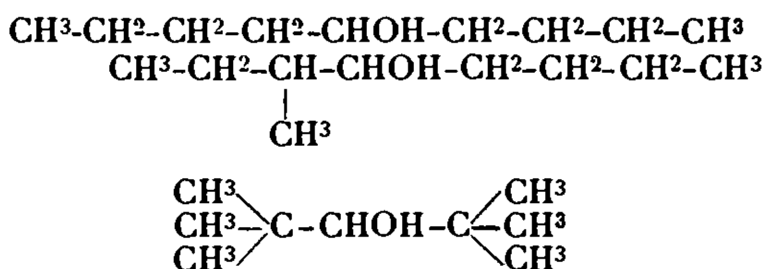
Dans chaque couple d'alcools cis et trans, c'est le cis (OH par rapport au radical) qui se déshydrate le plus facilement.

Dans le cas des cyclanols α substitués, ce résultat est en désaccord avec le principe d'après lequel, des 2 isomères, celui qui se déshydrate le plus facilement est celui où H et OH sont voisins.

Il faut donc ou rejeter la détermination de structure donnée par l'empêchement stérique, en accord avec les règles de Skita et d'Auwers, ou rejeter le principe ci-dessus.

M. Vavon développe les raisons qui militent en faveur de cette seconde solution.

La facilité de déshydration semble être fonction de la stabilité de a molécule, plutôt que de la position des hydrogènes portés par les :arbones voisins de la fonction alcool. Ainsi des 3 isomères :

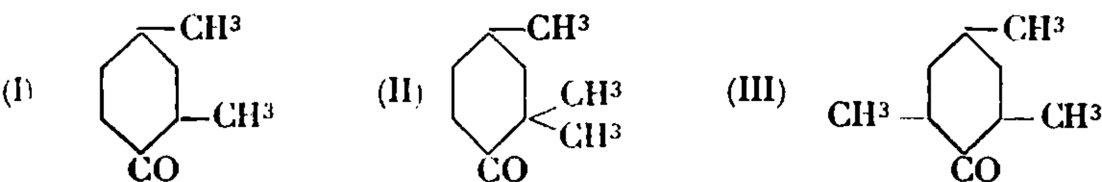


c'est le dernier qui se déshydrate le plus facilement, bien que ce soit le seul qui n'ait pas d'hydrogène au voisinage de l'oxhydryle — autre que l'hydrogène de la fonction alcool.

Un mémoire paraîtra au Bulletin.

Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones.

Comme suite à diverses communications de MM. Cornubert, Le Bihan (*Bull.*, 1927, t. **41**, p. 1077), Humeau (*Bull.*, 1928, t. **43**, p. 805 et 1929, t. **45**, p. 589) et Maurel (*Bull.*, 1930, t. **47**, p. 447), MM. R. Cornubert et A. Maurel ont étudié les phénomènes d'orientation qui se produisent lors de la méthylation de la $\gamma\alpha$-diméthylcyclohexanone I. Ils ont ainsi observé qu'il y a génération :



e la cétone dissymétrique II pour une quantité prédominante à ôté d'un peu de cétone symétrique III. La cétone II donne une combinaison benzylidénique F. 91-92, la cétone III une tétrahydropyronique F. 203.

Par la comparaison des alcoylations suivantes : méthylation de 'α-méthyl-, des $\beta\alpha'$-diméthyl et $\gamma\alpha'$-diméthylcyclohexanones d'une art, allylation de la cyclohexanone, des β- et γ-méthylcyclohexanones d'autre part, on arrive aux conclusions suivantes : 1° Le roupe méthyle en β a une influence nette sur les phénomènes 'orientation qui se produisent en ortho, il entrave la formation de 'isomère symétrique (de type III); 2° le groupe méthyle en γ ne araît pas avoir d'influence sur les phénomènes d'orientation qui e produisent en ortho; il en a tout au moins une bien moindre que le groupe méthyle en β, il n'entrave pas la formation de l'isomère ymétrique (de type III) (Il ne faut considérer ici que les formules lanes).

De plus, MM. Cornubert et Maurel ont été amenés à essayer 'établir si un dérivé sodé a une réaction sodante. En faisant agir

la cyclohexanone sodée sur l'allylcyclohexanone, puis en traitant par le bromure d'allyle d'une part, en faisant agir l'allylcyclohexanone sodée sur la benzylcyclohexanone et en traitant ensuite par le bromure d'allyle d'autre part, ils sont arrivés à cette conclusion que l'action sodante d'un dérivé sodé est plus que probable, mais ceci n'a pu être établi en toute rigueur; dans la deuxième expérience ils ont obtenu l'αα-benzylallylcyclohexanone.

Ils ont observé également que la quantité de diallylcyclohexanone formée dès la monoallylation est d'autant plus grande que la quantité d'éther formant milieu de réaction est plus petite; cette quantité varie donc dans le même sens que la quantité de produits de condensation (*C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1258).

MM. Cornubert et Maurel tirent de tous ces faits diverses conclusions relativement au mécanisme de la réaction à l'amidure de sodium.

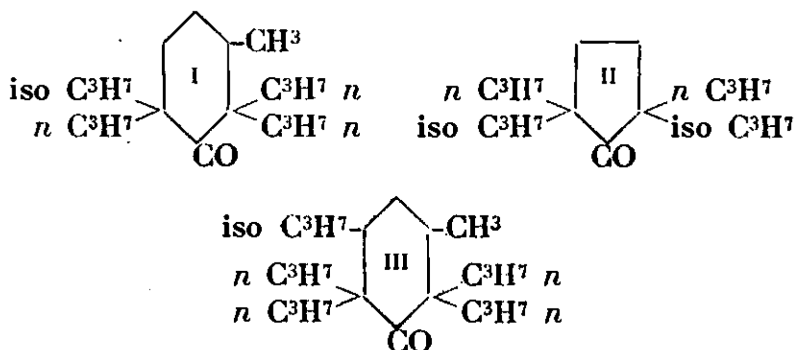
Tous détails seront donnés dans des mémoires développés. Ces études sont poursuivies.

Cétones très chargées.

M. R. Cornubert expose ce qui suit :

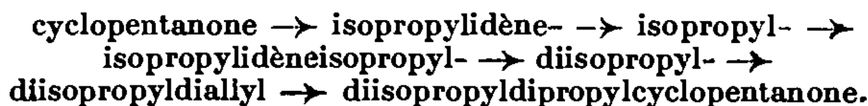
Précédemment MM. Cornubert, Humeau et Le Bihan ont étudié les propriétés cétoniques des β- et γ-méthyl-αα'-tétrapropylcyclohexanones (*Bull.*, 1928, t. **43**, p. 807; *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 643).

Le groupe isopropyle exerçant généralement autour de lui une action particulièrement accentuée, MM. R. Cornubert et J. Garnier ont préparé des cétones isopropylées.



1° La tripropylmenthone I a été obtenue par hydrogénation de la triallylmenthone; pour cette cétone tripropylée ils ont obtenu les constantes suivantes : Eb_{20} 173-175°; $d_{17} = 0{,}9159$; n_D^{17} : 1,4794; R. M. tr. 86,75 th. 87,75 E. M. -1,0.

2° La diisopropyldipropylcyclopentanone II a été très aisément préparée de la manière suivante :


cyclopentanone → isopropylidène- → isopropyl- → isopropylidèneisopropyl- → diisopropyl- → diisopropyldiallyl → diisopropyldipropylcyclopentanone.

Cette cétone II répond aux constantes suivantes :
Eb_{23} : 161°; d_{20} : 0,9024; n_D^{20} : 1,4678; R. M. calc. 78,51; trouvé 77,60; E. M. -0,91.

La diisopropylcyclopentanone a donné une oxime, mais pas de tétrahydropyronique. L'oxime fond à 91°.

3° Des expériences se poursuivent pour réaliser la synthèse de la cétone III; l'allylation de la β-méthyl-β'-isopropylcyclohexanone se présente comme une opération très pénible, résultat en accord avec d'autres faits.

De plus un essai de cyclohexylation de la cyclohexanone par action du bromure de cyclohexyle sur la cyclohexanone sodée a complètement échoué.

Il faut noter que les constantes données sont celles de liquides obtenus par simple distillation fractionnée. Les propriétés cétoniques vont être examinées.

Société chimique de France — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 31 JANVIER 1931.

Présidence de M. Fouque, *vice-président.*

Allocution de M. Fouque, vice-président, adressant, au nom de la Section, ses félicitations à M. le Doyen Sabatier récemment élevé à la dignité de Grand-Officier de la Légion d'Honneur.

Lecture d'une lettre du président, M. Clarens, s'excusant de ne pouvoir assister à la Séance.

Election du Bureau pour 1931. Sont élus :

Président d'honneur :	MM.	Sabatier.
Président :		Fouque.
Vice-Présidents :		Bedos.
»		Brustier.
Secrétaire général :		Gaudion.
Trésorier :		Baillaud.

Sur l'aldéhyde cyclopentanique.

MM. Bedos et Ruyer font connaître les faits qui leur ont permis d'identifier l'aldéhyde cyclopentanique obtenue à partir de l'oxyde de cyclohexène ou de la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 (action de certains déshydratants sur l'oxyde de cyclohexène : Bedos et Ruyer, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 962, et action de l'éthérate de Br^2Mg sur l'oxyde de cyclohexène ou sur l'alcoolate bromo-

magnésien de la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 : Bedo C. R., 1929, t. **189**, p. 255) :

La semicarbazone de cet aldéhyde est identique à celle d l'aldéhyde cyclopentanique décrite par Wallach (F. 123-124 (*Annal. Chem.*, 1906, t. **347**, p. 327).

Réduite par l'alcool absolu et le sodium, cet aldéhyde donn naissance au cyclopentyl-carbinol, identifié par sa phényl-uréthan F. 109-110° corr. (Zelinski, F. 110° corr., *D. ch. G.*, 1908, t. **41** p. 2629).

Traité par CH^3MgI, il fournit un alcool identique au méthyl cyclopentyl-carbinol obtenu par action du bromure de cyclopentyl magnésium sur l'aldéhyde acétique : phényl-uréthane F. 71°, phta late acide F. 128° (Godchot, Bedos et Mlle Cauquil, *Bull. Soc. chim* 1928, t. **43**, p. 521).

Tout récemment. MM. Vavon, Guedon et Barbier (*Bull. Soc chim.*, 1930, t. **47**, p. 905) ont utilisé l'aldéhyde cyclopentaniqu préparé par une des méthodes signalées plus haut pour reproduire la butylcyclopentylcétone; cette synthèse est une confirmation de plus de l'identification de l'aldéhyde cyclopentanique

L'aldéhyde cyclopentanique, traité par l'acide nitrique étendu fournit facilement un polymère qui, après purification, fond à 128-129°. Le même polymère commence à se former spontanément au bout de quelques jours, dans l'aldéhyde obtenu par les méthodes à l'éthérate de Br^2Mg, si l'on ne prend pas la précaution de le purifier par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique; la polymérisation, dans ce cas, est provoquée vraisemblablement par des traces de dérivés halogénés. Ce polymère fusible à 128-129° avait été signalé à M. Bedos par M. Godchot.

Nametkine et Mme Roujentsovaia avaient décrit antérieurement un polymère fusible à 96-98°, obtenu également par action de l'acide nitrique sur l'aldéhyde cyclopentanique (*Journ. Soc. phys. ch. R.*, t. **46**, p. 1540; *Bull.*, 1915, t. **18**, p. 614).

La cryoscopie dans le benzène indique pour ce composé F. 128-129° un poids moléculaire correspondant à celui d'un trimère de l'aldéhyde cyclopentanique. — P. M. trouvé : 290; calculé pour $(C^6H^{10}O)^3$: 294.

Etude du cyclohexadiène-1.3.

MM. Bedos et Ruyer signalent sommairement les premiers résultats obtenus dans l'étude du cyclohexadiène-1.3. Le but de leurs recherches est la préparation et l'étude des oxydes du cyclohexadiène.

Un mono-oxyde (ou mélange de mono-oxydes) a pu être obtenu par les trois procédés suivants :

1° Action de la potasse sur l'iodhydrine préparée par la méthode à l'iode et oxyde jaune de mercure;

2° Action de la potasse sur la chlorhydrine préparée par la méthode à la chloro-urée;

3° Oxydation du carbure par l'acide perbenzoïque.

Cet oxyde, quelle que soit son origine, possède sensiblement les

mêmes propriétés physiques. Il se présente sous la forme d'un liquide mobile, dont l'odeur rappelle celle de l'oxyde de cyclohexène: $Eb_{744} = 137°$, $Eb_{22} = 45°$, $D_4^{22} = 1,0213$, $n_D^{22} = 1,4785$; R. M. calculée pour C^6H^8O : ⊨ = 26,68. — Trouvée : 26,63.

La propriété caractéristique de cet oxyde est son aptitude réactionnelle particulièrement remarquable. En effet, il réagit à froid (même à 0°) sur l'eau pure avec un dégagement de chaleur considérable: la température d'un mélange de 7 gr. d'oxyde et de 14 gr. d'eau s'élève en quelques minutes de 15 à 65°.

Les auteurs ont pu déterminer sa chaleur d'hydratation; celle-ci varie légèrement avec l'origine de l'oxyde; les valeurs extrêmes obtenues pour la chaleur d'hydratation rapportée à une molécule-gramme.



$$C^6H^8O + H^2O = C^6H^8(OH)^2 \text{ aq} + Q$$

sont $Q = 15$ cal. et $Q = 15^{cal},8$

Ces recherches sont poursuivies.

Étude du cyclohexénol-Δ_2.

M. Bedos, au nom de M. Ruyer, signale la tendance particulièrement marquée que possède le cyclohexénol-Δ_2 à se déshydrater pour donner naissance à l'éther-oxyde correspondant C^6H^9-O-C^6H^9. A la distillation (sous pression réduite), il se déshydrate partiellement en donnant une petite quantité de cet oxyde; de même, un échantillon de cyclohexénol conservé quelques mois sur du sulfate neutre de sodium (dans le but de le dessécher) était presque totalement transformé en oxyde de cyclohexényle.

L'oxyde de cyclohexényle est un liquide huileux, bouillant à 123° sous 15 mm. de mercure; sa densité à 13°,5 et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température sont: $D_4^{13,5} = 0,9753$, $n_D^{13,5} = 1,5037$; R. M. calculée pour $C^{12}H^{18}O$: ⊨ ⊨ = 53,92; trouvée : 54,00.

Oxydation anodique du ferro-vanadium.

M. Vegezzi expose les premiers résultats qu'il a obtenus dans l'oxydation anodique du ferro-vanadium. Un morceau de ce ferro-alliage à 50 0/0 de vanadium constitue l'anode d'une cuve électrolytique dont l'électrolyte est une solution concentrée de soude. La cathode est en fer. En opérant avec de faibles densités de courant, l'absorption de l'oxygène est complète. A la fin des essais l'électrolyte se prend en masse; celle-ci est constituée par de fines aiguilles blanches mélangées à de l'hydrate ferrique. Ces aiguilles sont de l'orthovanadate de sodium.

L'auteur se propose de pousser l'étude de cette électrolyse et des composés qui peuvent en résulter; d'autres ferro-alliages, en particulier le ferro-molybdène, le ferro-titane, le ferro-tungstène, seront étudiés par la même méthode.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 46. — Contribution à l'étude des sols (10ᵉ note) : Du mode de fixation de l'ammoniaque dans le sol; par J. CLARENS et H. MARGULIS.

(7.1.1931.)

Cette note peut être considérée comme la suite d'une note précédemment parue dans ce *Bulletin* (1) qui avait pour objet l'étude du pouvoir absorbant vis-à-vis de l'ammoniaque des sols précédemment décalcifiés par lavages à ClH $n/20$. La conclusion en était que, même dans de pareils sols, il y a fixation de l'ammoniaque sans acidification de la solution à l'orangé. Ce dernier point sera précisé plus loin. Le présent travail a pour objet l'étude de la fixation de l'ammoniaque dans un sol quelconque, et du rôle du calcaire dans cette fixation.

Le mode opératoire est très analogue au mode suivi dans la note précédemment citée, avec, cependant, une légère modification : au lieu de titrer l'ammoniaque fixée par le sol, on titre l'ammoniaque restant dans la solution, d'ailleurs par le même procédé gazométrique. L'appareil employé a été en quelque sorte taré de la façon suivante : on y fait une série de déterminations avec des quantités connues et croissantes du sel ammoniacal employé. On construit une courbe en portant en abscisse la quantité de sel ammoniacal employé, évaluée en cc. de la liqueur en expérience [10 gr. de $SO^4(NH^4)^2$ dans 1.000 cc.], en ordonnée les dénivellations au manomètre, en cm. Cette courbe, qu'il est inutile de figurer, est une droite qui passe par l'origine, naturellement, et dont le dernier point déterminé a 12,2 comme ordonnée et 4 comme abscisse. Avec cette courbe on passera très facilement de la dénivellation observée sur le manomètre, à la teneur en sel ammoniacal de la solution qui a fourni la dénivellation observée. Il est inutile de dire que toutes les conditions de l'expérience (température, volume de l'atmosphère gazeuse dans l'appareil volumétrique...) devront rester les mêmes.

Donnons un exemple :

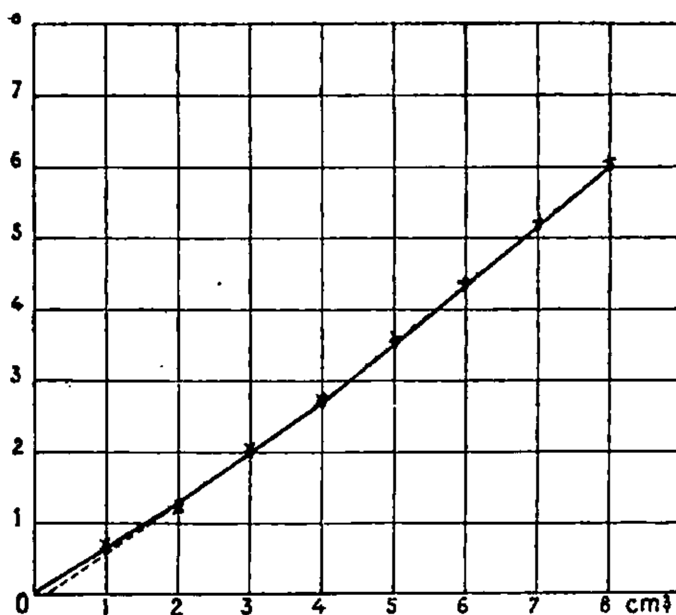
Terre acide pour laquelle OA = 1,9; OB = 1,6 (Pour la signification de ces dénominations, voir *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 4ᵉ série, t. **45**, p. 104). Ces quantités sont relatives à 1 gr. de terre. Les expériences ci-dessous ont été faites sur 1gr,5 de terre, donc OA devient égal à 2,85 et OB à 2,4.

On fait donc une série de 8 tubes renfermant chacun 1gr,5 de terre. Le 1er tube est garni de 29 cc. d'eau et 1 cc. de la solution de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 de sel pour 1000; le 2ᵉ tube est garni de 28 cc. d'eau + 2 cc. de la même solution de $SO^4(NH^4)^2$, etc... On laisse en

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 962.

contact 24 heures avec agitation continue de 6 heures. Puis on filtre, et dans 20 cc. de liqueur filtrée on dose azotométriquement le sel ammoniacal restant qu'on évaluera en cc. de la liqueur employée.

Voici les résultats obtenus : Pour le 1er tube, 20 cc. de liqueur filtrée donnent une dénivellation de 1,1 ; 30 cc. auraient donné une dénivellation de 1,65, indiquant dans la solution une quantité de sel ammoniacal exprimée par 0cc,56. Nous exprimons ce résultat sur un graphique (fig. ci-jointe) en marquant un point d'abscisse 1



(sel ammoniacal employé) et d'ordonnée 0,56 (sel ammoniacal non fixé).

De même le tube 2 nous donne un point d'abscisse 2 et d'ordonnée 1,24.

Le tube 3 :	abscisse 3,	ordonnée	1,99
— 4 :	— 4,	—	2,65
— 5 :	— 5,	—	3,66
— 6 :	— 6,	—	4,24
— 7 :	— 7,	—	5,17
— 8 :	— 8,	—	6

On voit que le graphique obtenu se compose de 3 segments articulés aux points d'abscisses 1,5 et 4, et de coefficients angulaires : 0,56; — 0,72; — et 0,9. indiquant que, avant fixation par la terre d'une quantité d'ammoniaque correspondant à 1,5 — 0cc,8 = 0,7 (1,5 et 0,8 sont les coordonnées du 1er coude), il y a fixation par la terre de 44 0/0 de l'ammoniaque ajoutée. A partir de ce point la fixation de l'ammoniaque ne se fait plus que dans la proportion de 25 0/0 indiquée par le coefficient angulaire 0,75 de ce segment. Enfin, à partir du point d'abscisse 4, nouveau changement de régime, et fixation seulement de 10 0/0 de l'ammoniaque ajoutée (coefficient angulaire = 0,9).

On retrouve la discontinuité signalée déjà tant de fois dans les notes précédentes.

Au point de vue pratique nous en tirerons la conclusion que tant que nous n'aurons pas fixé au sol par 1gr,5 de terre une quantité d'ammoniaque, correspondant à 1,5 — 0,8 = 0,7 de la solution employée, c'est à-dire, en grammes, 0,7 × 0,01 = 0,007 de $SO^4(NH^4)^2$, la concentration des solutions du sol en ammoniaque ne sera pas modifiée, ou plutôt ne serait pas modifiée, si nous pouvions assurer une répartition homogène du sel ammoniacal dans la couche de sol utile. Après quoi, pour obtenir une nouvelle modification de la concentration de la solution du sol en ammoniaque, il faudrait faire un nouveau bond qu'on calculerait de même avec les coordonnées 2,7 et 4 du deuxième coude.

Influence du calcaire sur la fixation de l'ammoniaque.

Les mêmes déterminations ont été faites, mais en présence de 0gr,1 de CO^3Ca précipité pour chaque échantillon. Le liquide filtré du premier tube a donné, rapportée à 30 cc. de liquide, une dénivellation de 1,8 au lieu de 1,65 et comme ammoniaque restante 0,63 au lieu de 0,56 sans calcaire :

	Ammoniaque restante	au lieu de
Pour le 2e tube	1,2	1,23
— 3 —	2,02	1,99
— 4 —	2,73	2,65
— 5 —	3,52	3,66
— 6 —	4,387	4,237
— 7 —	5,25	5,17
— 8 —	6,075	6,00

Ces résultats sont représentés par le signe +.

On voit que l'influence du calcaire est minime, la différence de dénivellation ne dépassant pas 0,1 ; mais le calcaire, dans ce cas, a plutôt tendance à diminuer la fixation de l'ammoniaque, ce qui est parfaitement explicable par l'acidité de cette terre pour laquelle le point O progresse de 0,8 vers B par gr. de terre, lorsqu'on la traite par une solution saturée de SO^4Ca. L'addition de CO^3Ca se traduira par un enrichissement en ions Ca de la solution ammoniacale en contact avec le sol, et cette présence, évidemment, ne peut que gêner la fixation de l'ammoniaque sur la terre.

Dans d'autres exemples étudiés de la même façon, l'influence du calcaire est toujours minime, les graphiques obtenus avec et sans calcaire sont sensiblement parallèles et leur distance verticale ne dépasse pas 0cc,15.

Dans les terres peu acides il y a fixation un peu plus grande d'ammoniaque du fait de la présence de CO^3Ca. C'est le cas d'une terre étudiée dans une note précédente, pour laquelle, après agitation avec la solution de SO^4Ca on ne faisait progresser O vers B que de 0,35 par gr. de terre.

Mode de fixation de l'ammoniaque.

L'ammoniaque peut se fixer en remplaçant soit des H acides, soit des métaux (Ca, Mg...), figurant déjà dans la terre. Dans le premier cas il y aura progression de O vers B et non dans le second cas. Il est donc indiqué d'étudier la nouvelle position du point O après action du sel ammoniacal, ce que nous pouvons faire soit par la détermination du nouveau segment OA, soit par la détermination du nouveau segment OB. Cette dernière détermination, a priori, ne peut nous donner que des résultats d'interprétation compliquée. Il a été démontré en plusieurs circonstances, dans les notes antérieures, que la qualité des fonctions acides d'un sol dépend à la fois des bases et des radicaux acides figurant dans le complexe argileux. Il est évident que l'introduction de NH^4 en remplacement soit des H soit d'autres éléments métalliques, apportera des modifications de ce genre, ce que l'expérience vérifie.

Déterminons le segment OB pour des échantillons traités par des solutions à concentrations croissantes en sel ammoniacal. Nous trouvons des valeurs décroissantes. Pour 1gr,5 de l'échantillon traité par 30 cc. d'une solution renfermant 1 cc. de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 pour 1000, OB est = 1,025 :

Avec 2cc	de $SO^4(NH^4)^2$	à 10 0/0,	OB	= 0,875
3	—	— ,	—	= 0,6
4	—	— ,	—	= 0,417
5	—	— ,	—	= 0,21
6	—	— ,	—	= 0,042
7	—	— ,	—	= — 0,125
8	—	— ,	—	= — 0,33

OB s'annule sensiblement pour l'échantillon traité par 6 cc. de la solution ammoniacale ; il devient même négatif pour l'échantillon suivant.

Les segments BM ont un coefficient angulaire sensiblement égal pour tous à 0,44. Or, pour des terres n'ayant subi aucun traitement, nous n'avons jamais trouvé pour le segment BM de coefficient angulaire inférieur à 0,7. Ceci indique que la solution du sel ammoniacal n'a pas simplement déplacé le point B vers O par suppression des fonctions acides de l'intervalle OB. Ces fonctions subsistent, mais les modifications subies par la terre ont changé la qualité d'une partie de ces fonctions d'autant plus grande que l'échantillon a été traité par des solutions plus concentrées en sel ammoniacal. A un certain moment (pour 7 cc. de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 p. 1000), toutes les fonctions de l'intervalle OB primitif sont modifiées, et cette modification se traduit par le relèvement du segment OB dont le coefficient angulaire passe de 0 à 0,44. Pour des concentrations plus grandes, le relèvement du segment OB pourra même commencer à gauche du point O, empiétant sur le segment OA. On arrive à un segment OB négatif.

Etude du segment OA, toujours par les méthodes habituelles. Nous nous bornons à la relation des résultats relatifs à des

échantillons de 1gr,5 uniformément traités par 30 cc. de solution renfermant 1 cc. de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 p. 1.000. Pour plus de détails on pourra consulter un travail que M. Margulis présentera prochainement à la Faculté des Sciences de Toulouse comme thèse d'Université.

Pour ces échantillons on trouve un segment OA d'une valeur de 2,83, sensiblement égale à la valeur du segment OA de la terre primitive. Il n'y a donc pas eu fixation d'ammoniaque à droite du point O. Il y a eu simplement remplacement d'une partie des métaux préexistants par NH^4. L'évaluation des éléments remplacés est d'ailleurs très simple puisque pour 1 cc. de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 pour 1.000, l'ammoniaque fixée est $1,0 - 0,56 = 0,44$ ou en liqueur $n/10$ $\frac{0,44 \times 10}{6,6} = 0,66$. Le remplacement sera total lorsque l'ammoniaque fixée sera égale à 2cc,83 $n/10$, soit $\frac{2,83 \times 6,6}{10} = 1,87$ en cc. de solution de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 pour 1000, ce qui arrive pour l'échantillon traité par la solution renfermant dans 30 cc. 7 cc. de $SO^4(NH^4)^2$ à 10 pour 1000.

Action de solutions concentrées.

Le problème a un intérêt pratique. Dans l'épandage des engrais certains éléments du sol peuvent rester pendant longtemps au contact de solutions concentrées (Muntz et Gaudechon). L'étude complète en sera faite ultérieurement, nous donnerons ici seulement quelques résultats.

Pour l'étude on procède comme pour les solutions étendues. Des échantillons, de 1 gr. cette fois, sont agités chacun avec 20 cc. d'une solution normale de $SO^4(NH^4)^2$ (66 p. 1000). Après agitation, on filtre et on détermine sur les échantillons les nouveaux segments OA et OB. On trouve pour OB une valeur très petite (0,17) et le coefficient angulaire du segment BM est égal à 0,8, c'est-à-dire tout à fait analogue à celui des segments BM pour des terres n'ayant subi aucun traitement. Donc, ici, le point B s'est considérablement rapproché du point O, il y a eu suppression des fonctions réparties dans la terre primitive le long de OB. On voit la différence essentielle avec le cas de solutions étendues.

L'intervalle AB qui se confond avec OA de la terre ainsi traitée par une solution concentrée de $SO^4(NH^4)^2$ (2,3 environ) est singulièrement plus petit que l'intervalle AB de la terre primitive ($1,9 + 1,6 = 3.5$). Sur cet intervalle la répartition des fonctions pourra être déterminée par la méthode habituelle.

La grandeur des modifications apportées au complexe argileux dans le cas que nous venons d'étudier tient à la nature de la base du sel employé, ici base faible et donnant des sels à hydrolyse facile. L'allure du phénomène pourra être tout autre en employant des sels neutres de métaux alcalino-terreux, Ba ou Ca par exemple.

Prenons le cas du Cl^2Ba, toujours en solution normale. Même mode opératoire. Les échantillons traités donnent pour OB une valeur de 0,9, pour OA une valeur de 2,5. Il y a eu progression de

O vers B de 1,6 — 0.9 = 0,7; l'intervalle AB est actuellement de 2,5 + 0,9 = 3,4 au lieu de 3,5 dans la terre primitive. Il s'est donc maintenu constant. Comme nous l'avons dit plus haut, la différence d'action, à concentration équivalente, du sel ammoniacal et du sel de Ba, tient à la différence d'hydrolyse des sels obtenus avec le complexe argileux, beaucoup plus marquée dans le cas de NH^4 que dans le cas de Ba, l'hydrolyse des sels ammoniacaux déterminant non seulement l'enlèvement de la base, mais aussi du radical silicique qui la supporte.

Les faits précédents apportent quelques précisions à la question de l'acidité d'échange. Il est généralement admis que cette acidité est due à la présence dans la solution de sels de Al et de Fe. En effet, la solution obtenue par traitement de la terre par un sel est sensiblement neutre à l'orangé, mais d'une acidité variable à la phtaléine suivant le sel neutre employé. La fin de la réaction est difficile à préciser, car les solutions momentanément colorées se décolorent au bout de quelques instants. Il y a en même temps précipitation visible de Al^2O^3 et Fe^2O^3. Quelle est leur origine? Dans une note précédente il a été montré que dans la fixation d'une base sur une terre acide à partir d'un sel neutre, le radical acide se fixait à la place d'un OH sur Al. Mais le complexe obtenu est imparfait. Il y a rupture avec entraînement dans la liqueur de Al soudé au radical acide. Cet entraînement semble être total dans le cas de Cl', très marqué dans le cas de $SO^{4''}$ et bien moins dans le cas de $PO^{4'''}$. La quantité de Al ainsi entraînée dans la solution est évidemment en relation directe avec la quantité du métal fixé sur la terre en remplacement des H. Nous avons vu aussi dans une note précédente que en traitant une terre par un sel neutre de Ca, la progression du point O vers B mesurait très approximativement la capacité de saturation de la terre vis-à-vis du CO^3Ca. De telle sorte, qu'en l'absence de réactions secondaires ultérieures la quantité de Al passée en solution mesurerait la progression de O vers B, c'est-à-dire les possibilités de saturation de la terre, à la condition d'employer pour la détermination de l'acidité d'échange un sel analogue à Cl^2Ca, Cl^2Ba par exemple. Mais de tout ce qui précède, il résulte évidemment que, même dans les conditions les plus favorables, l'emploi d'un sel ammoniacal par exemple enlèverait toute signification à l'acidité d'échange.

Mais, dans tous les cas, des réactions secondaires interviennent, avec une importance plus ou moins grande suivant le cas. Le Cl^3Al passé en solution réagira sur le complexe argileux par remplacement par Al d'une partie des métaux y existant encore, ou encore, par précipitation de Al^2O^3 qui serait à peu près totale en présence de CO^3Ca par exemple, et cela dans une proportion qu'il n'est pas possible de préciser. De telle sorte, que l'appréciation des possibilités de saturation d'une terre par détermination de l'acidité d'échange n'offrira aucune garantie de sécurité. Ces réactions secondaires seront évidemment exagérées lorsque, comme il est d'usage, on emploie 50 gr. de terre pour 125 cc. de solution, la proportion étant seulement de 1 gr. de terre pour 20 cc. de solution dans nos expériences.

Cette note apporte donc quelques précisions à diverses questions : fixation de l'ammoniaque avec ou sans calcaire, action de solutions concentrées de quelques sels neutres, acidité d'échange. Mais nous ne prétendons pas en tirer des conclusions absolument générales. Nous avons voulu surtout montrer que l'usage des méthodes employées permet de suivre pas à pas les modifications apportées au complexe argileux dans les circonstances choisies. Il est évident que l'étude du complexe argileux auquel nous sommes arrivés après une série déjà assez longue de traitements, n'est pas terminée. Nous pourrions, par exemple, par l'emploi des mêmes méthodes chercher s'il ne serait pas possible de lui faire remonter la chaîne de modifications qu'il a subies et de le ramener à l'état primitif ou en état voisin. On comprend très bien que l'étude ainsi faite d'un sol permettra de donner à l'expérience culturale une direction raisonnée et de tirer d'un nombre convenable d'expériences des lois générales et non une collection de recettes empiriques applicables seulement dans des endroits et en des circonstances déterminés.

N° 47. — Etude de l'action de quelques bases organiques sur les alcools tertiaires dichlorés $R^2 : C(OH).CHCl^2$; par A. AVY.

(12.1.1931.)

Dans un article précédent, nous avons exposé la préparation de ces alcools tertiaires, ou du moins des premiers termes de la série, à partir des réactions organomagnésiennes, ainsi qu'un certain nombre d'essais pour les transformer en aldéhydes alcools $R^2 : C(OH).CHO$.

Il nous a paru intéressant de faire réagir sur ces alcools dichlorés les bases organiques en milieu anhydre. Nous avons limité ces essais aux deux premiers alcools de la série, le diméthyldichlorométhylcarbinol et le diéthyldichlorométhylcarbinol. Ce sont, en effet, les seuls qu'on puisse pratiquement obtenir avec un rendement satisfaisant et dans un état de pureté convenable. Nous avons fait réagir avec eux l'ammoniac, la monométhylamine, la diméthylamine et la triméthylamine, en solution soit dans l'alcool absolu, soit dans le benzène.

Les résultats ont différé profondément dans les quatre cas, tant au point de vue de la facilité de la réaction que des produits obtenus.

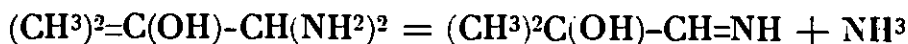
S'il y avait avec l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, remplacement pur et simple de l'halogène par les résidus NH^2, NHR, NR^2, on aurait des combinaisons portant deux atomes d'azote sur un atome de carbone; d'ordinaire, de telles combinaisons subissent des transformations par élimination d'ammoniac ou d'amine primaire. Ici, ces transformations avaient d'autant plus de chance de se produire que l'oxhydryle pouvait ne pas rester indifférent.

En fait, l'ammoniac a réagi pour donner une dihydropyrazine, le

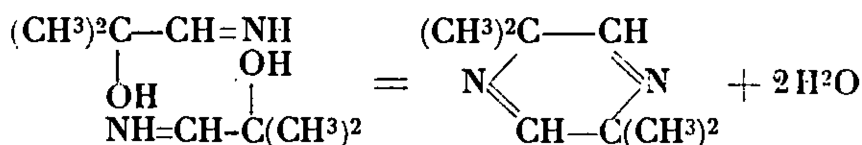
composé diaminé initial se changeant en une imine qui se condense avec elle-même :



$(CH^3)^2{=}C(OH){-}CHCl^2 + 4NH^3 = (CH^3)^2{=}C(OH){-}CH(NH^2)^2 + 2ClNH^4$



$(CH^3)^2{=}C(OH){-}CH(NH^2)^2 = (CH^3)^2C(OH){-}CH{=}NH + NH^3$

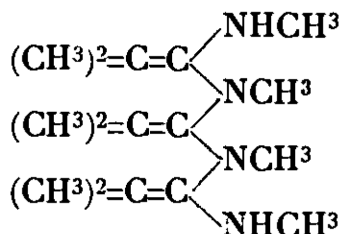


La monométhylamine agit d'une façon très complexe pour donner une combinaison à laquelle j'attribue la composition $C^{16}H^{32}N^4$, qui répond à la réaction (supposée à partir de l'aldéhyde) :



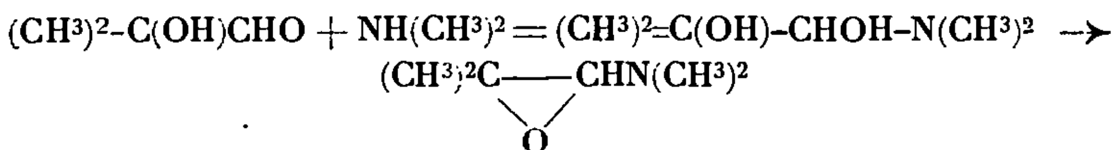
$3\,[(CH^3)^2{=}C(OH)CHO] + 4NH^2{-}CH^3 = C^{16}H^{32}N^5 + 6H^2O$

La seule façon de répartir les constituants conduit à la formule :



qui n'est donnée ici que sous toutes réserves.

La diméthylamine conduit à des combinaisons beaucoup plus simples. Ainsi avec le diméthyldichlorométhylcarbinol, elle donne un produit relativement volatil de formule $C^6H^{13}ON$, dont on peut concevoir la formation en supposant que la combinaison initiale d'une molécule d'amine et d'aldéhyde alcool (issu du dérivé dichloré) perd une molécule d'eau. On a :



Avec la triméthylamine anhydre, on ne constate aucune réaction.

I. — *Action de l'ammoniac en solution alcoolique.*

A. — *Sur le diméthyldichlorométhylcarbinol.* Une solution ammoniacale 5*n* a été préparée en faisant arriver de l'ammoniac liquide dans de l'alcool absolu (99°,8).

On a placé dans deux tubes scellés, 15 gr. d'alcool tertiaire et 56 cc. d'alcool ammoniacal. Les deux tubes ont été chauffés dans un B.-M. maintenu à l'ébullition ; au bout d'une heure, le liquide, incolore au début avait jauni légèrement et il s'était précipité du chlorhydrate d'ammoniaque. Le contenu des tubes a été décanté dans de nouveaux tubes et le précipité a été pesé ; on a ensuite

chauffé encore pendant 1 heure et opéré de même; les résultats constatés ont été les suivants : au bout d'une heure on obtient 3gr,2 de chlorhydrate; au bout de 2 heures, une récolte supplémentaire de 0gr,5; au bout de 4 heures 0gr,1 et après 6 autres heures 0gr,1 à peine.

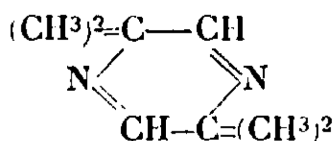
La réaction a été arrêtée à ce moment-là; le liquide était devenu jaune foncé; après avoir séparé le chlorhydrate d'ammoniaque déposé, on a précipité par l'éther absolu celui qui était resté en solution. On a filtré de nouveau et lavé le précipité sur filtre avec de l'éther absolu.

Le mélange d'alcool et d'éther a ensuite été chassé par distillation au B.-M. sous la pression ordinaire. Il restait au fond du ballon une liqueur jaune, présentant une odeur assez forte, du genre pyridique. On a repris ce liquide par 50 cc. de ClH normal et épuisé ensuite à l'éther pour enlever les produits non basiques. Cet épuisement a permis de récupérer 6 gr. d'alcool tertiaire non attaqué. La liqueur limpide restant après cette opération a été neutralisée par 5 cc. de soude décanormale additionnée de 5 cc. d'eau, en refroidissant sous un courant d'eau; elle se trouble aussitôt, légèrement. Cependant, le produit de la réaction est trop soluble dans l'eau pour qu'un épuisement à l'éther soit efficace. On a alors opéré de la façon suivante : on a distillé à feu nu la solution alcaline trouble dans un ballon surmonté d'un simple tube coudé aboutissant à un réfrigérant descendant. On arrête cette distillation quand la moitié à peu près du liquide est passée. On reprend le distillat, qui est jaunâtre par de l'acide chlorhydrique dilué; il devient alors violet vif. On évapore à sec au B.-M.: on libère ensuite la base par addition d'un léger excès de soude décanormale étendue de son volume d'eau, puis on épuise par un volume d'éther égal à 3 fois le volume de la solution. On sèche cet éther sur SO^4Na^2 et on le laisse évaporer dans un cristallisoir; on obtient ainsi 3gr,7 d'un solide blanc, bien cristallisé, d'une odeur assez forte rappelant celle des bases pyridiques. Ces cristaux sont extrêmement solubles dans la plupart des solvants : eau, alcool, éther, benzène, même dans l'éther de pétrole. Etant donnée cette extrême solubilité, il est assez difficile de purifier le produit par recristallisation. La seule méthode qui nous ait donné un bon résultat a été la sublimation dans le vide : un ballon à col large et court a été surmonté d'un tube de 30 cm. de haut et de 15 mm. de diamètre. On relie à la trompe l'extrémité supérieure du tube et on chauffe le ballon au bain d'huile; vers 80° sous 15 mm. la sublimation commence et se poursuit assez rapidement. Après 15 minutes l'ensemble est sublimé dans le haut du ballon et dans la partie inférieure du tube.

Les cristaux obtenus sont blanc pur et fondent à 83-84°. J'ai pu identifier ce corps comme étant la *tétraméthyldihydropyrazine* $C^8H^{14}N^2$, tout récemment préparée par MM. Conant et Aston (1) qui l'obtinrent d'une façon assez inattendue en oxydant de l'isobutyl-

(1) James B. Conant et John G. Aston, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2783.

ldéhyde par le ferricyanure de potassium. Ils obtinrent, au lieu le l'acide isobutyrique, la 2.2.5.5-tétraméthyldihydropyrazine :



avec un rendement de 27 0/0 à peu près.

Ce corps présente la plus parfaite analogie avec celui que nous avons préparé; son point de fusion : 83-84° est le même; il est extrêmement soluble dans tous les solvants organiques; il précipite en marron l'eau de brome et le chlorure mercurique; il se sublime très aisément.

Toutes ces proprlétés ont été vérifiées sur le produit dont nous avons décrit la préparation. De plus, uue analyse complète a confirmé ces résultats.

Analyse. — Subst., 0gr,2449; CO^2, 0gr,6263; C 0/0, 69,74; H^2O, 0gr,2285; H 0/0, 10,36. — Calculé pour $C^8H^{14}N^2$: C 0/0, 69,56; H 0/0, 10,14.

Le chloroplatinate, assez soluble, se présente sous forme de très beaux cristaux rouges, de point de fusion F. 194-195°.

Le mécanisme de la réaction, qui, par l'action de l'ammoniac sur le diméthyldichlorométhylcarbinol a donné la tétraméthyldihydropyrazine est assez facile à interpréter comme on l'a vu plus haut.

B. — *Action de l'ammoniac sur le diéthyldichlorométhylcarbinol.* L'opération a été conduite de la même façon que la précédente; 10 gr. d'alcool tertiaire et 100 cc. d'alcool ammoniacal 5*n* ont été placés dans trois tubes scellés, qui ont ensuite été placés au sein d'un B.-M. maintenu à l'ébullition.

Après refroidissement le contenu des tubes avait fortement bruni et il s'était séparé 13 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'alcool a été chassé sous vide au B.-M. à 30°. Le résidu a été repris par une solution de 10 cc. de ClH concentré dans 20 cc. d'eau, en refroidissant sous un courant d'eau. L'épuisement à l'éther de la solution limpide obtenue a permis de récupérer 3gr,5 d'alcool tertiaire non attaqué. On a alors ajouté au liquide acidulé par ClH 15 cc. de solution de soude caustique étendue de 20 cc. d'eau. La liqueur se trouble et il se forme une émulsion qui laisse bientôt remonter une huile rougeâtre. Cette huile est difficilement entraînable à la vapeur d'eau et le meilleur moyen pour l'isoler, consiste à épuiser à l'éther et à distiller.

Il distille, à 89° sous 3 mm., 3gr,5 d'un liquide incolore, épais, d'odeur menthée. Il reste dans le ballon 1 gr. à peu près d'une matière rouge foncé.

Si on place le liquide ainsi obtenu au sein d'un mélange réfrigérant à —15°, il se prend en une masse formée de larges lamelles qui fondent à une température inférieure à 0°.

Avec le chlorure mercurique, on obtient immédiatement un précipité blanc pulvérulent. Avec l'iodure de méthyle, on obtient après

quelques heures un précipité cristallin, blanc jaunâtre, très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'éther.

Avec une solution de chlorure de platine, on obtient presque instantanément un chloroplatinate, très peu soluble dans l'eau et bien cristallisé.

La caractérisation du produit a été déduite de l'analyse du chloroplatinate.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2664$; Pt, $0^{gr},0854$; Pt 0/0, 32,06; ClAg, $0^{gr},3768$; Cl 0/0, 34,99. — Calculé pour $C^{12}H^{24}N^2$, $PtCl^6H^2$: Pt 0/0, 32,26; Cl 0/0, 35,27.

Le corps analysé est bien un chloroplatinate normal, le rapport du nombre d'atomes de chlore contenus dans la molécule au nombre d'atomes de platine étant égal à 6.

La réaction de l'alcool ammoniacal sur le diéthyldichloroéthylcarbinol donne donc la *tétraéthyldihydropyrazine* $C^{12}H^{24}N^2$; les résultats sont analogues à ceux obtenus avec l'alcool précédent.

II. — Action de la monométhylamine.

A. — *Action de la monométhylamine sur le diméthyldichlorométhylcarbinol.* — La façon d'opérer a été la même que dans le cas précédent. La base a été employée en solution 7*n* dans l'alcool absolu. Cependant la réaction a marqué avec les précédentes une différence assez notable : avec l'ammoniac, on n'arrivait au bout de 5 heures à 100° qu'à une réaction incomplète et qui ne se poursuivait plus ensuite qu'avec une extrême lenteur. Avec la monométhylamine, après 4 heures à 100° l'attaque est complète.

Après refroidissement, le liquide avait jauni et contenait un abondant dépôt de chlorhydrate de monométhylamine.

Après filtration, on a précipité par l'éther absolu le chlorhydrate resté dissous dans l'alcool. Le poids total de chlorhydrate obtenu a été de $9^{gr},5$. On a ensuite procédé comme précédemment : on a chassé l'alcool par distillation, traité par ClH le résidu, épuisé à l'éther, repris par la soude, épuisé à l'éther et enfin chassé l'éther.

Après le départ de l'éther on a laissé le résidu cristalliser; on a ainsi obtenu une masse cristalline brun rouge, constituée par de petits cristaux enrobés dans un liquide sirupeux. On a pressé ces cristaux entre des doubles de papier-filtre. On a ainsi obtenu une poudre brune. Cette poudre est très soluble dans presque tous les solvants organiques; il est difficile de la faire cristalliser. On l'a donc placée dans un ballon à distiller et on l'a chauffée sous un vide de 3 mm. vers 85-90°, le solide se liquéfie et des cristaux viennent se rassembler sur le col du ballon. Les cristaux du haut sont à peu près incolores; ceux du bas sont jaune clair.

On place ces cristaux sous presse entre des papiers-filtre; on fait dissoudre dans l'éther et on obtient $3^{gr},5$ d'un solide cristallisé incolore, par évaporation spontanée.

Nous avons cherché à caractériser la base ainsi obtenue par l'analyse de son chloroplatinate. Celui-ci se présente sous la forme d'un solide pulvérulent, jaune clair peu soluble dans l'eau et inso-

luble dans l'alcool absolu. On a dosé le platine et le chlore en opérant comme il a été dit. On a obtenu les résultats suivants :

Analyse. — I. Subst., 0gr,3730; Pt 0/0, 30,13; ClAg, 0gr,4626; Cl 0/0, 30,66. — II. Subst., 0gr,3891; Pt 0/0, 30,09; ClAg, 0gr,4802; Cl 0/0, 30,53.

Le rapport du nombre des atomes de chlore au nombre des atomes de platine est de 5,59 dans la première analyse et de 5,57 dans la deuxième. On ne se trouve donc pas en présence d'un chloroplatinate normal et il est impossible de déduire de ces analyses la composition du corps initial.

Dans ces conditions, on a analysé directement la base elle-même et on a obtenu les résultats suivants :

Analyse. — I. Subst., 0gr,0965 ; CO^2, 0gr,2411 ; C 0/0, 68,13; H^2O, 0gr,0949; H 0/0 11,01. — II. Subst., 0gr,1113; CO^2, 0gr,2813; C 0/0, 68,92 ; H^2O, 0gr,1185; H 0/0, 11,91. — III. Subs., 0gr,3359; dosage d'azote Kjeldahl, SO^4H^2. *n*, 5cc,2 ; N 0/0, 20,03.

Ces dosages excluent la présence d'oxygène. Si l'on prend la moyenne des analyses, on trouve : C 0/0, 68,52; H 0/0, 11,46 ; N 0/0, 20,03; ce qui correspond à la formule C^4H^8N qui exige : C 0/0, 68,57; H 0/0, 11,43; N 0/0, 20,0. Naturellement, la constitution ne peut correspondre à la formule simple C^4H^8N; la seule formule pouvant comprendre à la fois des molécules d'alcool dichloré en C^4 et de méthylamine en C^1 est $C^{16}H^{32}N^4$.

La réaction, serait alors celle que nous avons exposée plus haut.

B. — *Action de la monométhylamine sur le diéthyldichlorométhylcarbinol.* — On a placé dans deux tubes scellés, 12 gr. d'alcool tertiaire et 54 cc. de solution 7*n* de monométhylamine. Après un chauffage de 4 heures à 100°, le liquide avait fortement jauni et il s'était produit 7 gr. de chlorhydrate de monométhylamine. On a ensuite traité le liquide, à la manière habituelle, par ClH et NaOH. On a épuisé à l'éther la solution sodique; on a chassé l'éther, puis distillé sous vide. On a pu ainsi constituer deux fractions.

Vers 55° sous 13 mm. il passe environ 5 gr. d'un produit jaune clair, à légère odeur de menthe. A 101-102° sous 2mm,5 il distille 1 gr. d'un liquide épais jaune foncé. Si, à partir du premier liquide, on prépare un chloroplatinate, on s'aperçoit que celui-ci n'est autre que du chloroplatinate de monométhylamine. Le corps en question est donc, à peu près certainement, une molécule azotée peu stable puisque l'acide chloroplatinique en arrache la monométhylamine. Cela a d'ailleurs été corroboré par une série d'analyses qui ont donné des résultats très variables sur ce même produit provenant d'un certain nombre d'expériences.

Le produit bouillant à 101-102° sous 2mm,5 a donné à l'analyse les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1839 ; CO^2, 0gr,4806 ; C 0/0, 71,28; H^2O, 0gr,2020; H 0/0, 12,28. — Subst., 0gr,3948 ; N (Kjeldahl), 0gr,1610; N 0/0, 18.

Le corps correspondant à celui qui a été obtenu dans l'expérience précédente a pour formule $C^{22}H^{44}N^4$; il contient : C 0/0, 72,5; H 0/0 12,10; N 0/0, 15,37. Les résultats, au moins en ce qui concerne l'azote sont assez irréguliers. D'ailleurs le liquide en question

paraît très peu stable. Même conservé en tube scellé, il subit rapidement une altération qui se traduit par une augmentation de la coloration et une résinification prononcée.

Etant donné d'ailleurs le faible rendement, cette expérience n'a pas été poursuivie.

III. — Action de la diméthylamine.

A. — *Action de la diméthylamine sur le diméthyldichlorométhylcarbinol.* — Par l'action de la diméthylamine sur les alcools tertiaires dichlorés, on pouvait espérer obtenir des corps portant deux groupes aminés reliés au même atome de carbone. Ces corps sont en effet difficiles à préparer si l'on fait usage de bases primaires; leur préparation devient possible à partir des bases secondaires. Des corps de ce genre ont déjà été préparés à partir des acides diiodacétique et dibromacétique sur lesquels on a fait réagir la diméthylamine (2).

Les corps que nous avons obtenus, ont été cependant assez différents de ceux que l'on pouvait attendre.

Les expériences ont été conduites de la façon suivante :

On a introduit dans deux tubes scellés 12 gr. d'alcool tertiaire et 25 cc. de solution benzénique, 7*n* de diméthylamine. Après 4 heures au B.-M. à 100°, la liqueur jaunit, mais il ne se produit aucun précipité. Si on met alors les tubes pendant 2 heures au bain d'huile à 130°, on constate après refroidissement un abondant dépôt de chlorhydrate de diméthylamine.

Après avoir traité le contenu des tubes, comme précédemment, par l'acide chlorhydrique et la soude, on recueille : à partir de la solution éthérée provenant de l'épuisement en milieu acide, 5 gr. d'un produit jaune clair, bouillant à 48° sous 13 mm. et qu'un dosage de chlore fait reconnaître pour de l'alcool tertiaire initial non attaqué; à partir de la solution provenant de l'épuisement en milieu basique, un liquide incolore, 5 gr. environ, bouillant à 28-30° sous 13 mm. et d'odeur forte. Densité à 0°, 0,891 ; à 22,5, 0,8725 ; $n_D^{22,5}$, 1,4216; R. M. = 33,46. — Calculé pour $C^6H^{13}ON$: 32,95.

Les analyses effectuées sur ce dernier corps ont montré qu'il ne correspondait pas à la formule attendue : $(CH^3)^2C(OH)CH[N(CH^3)^2]^2$ mais à la formule $(CH^3)^2 : C\text{-}CHN(CH^3)^2$.



Dosage d'azote : Subst., 0gr,2853; SO^4H^2. *n* neutralisé : 2cc,5 ; N 0/0, 12,26. — Calculé pour $C^6H^{13}ON$: N 0/0, 12,17. — Iodométhylate $C^6H^{13}ON.CH^3I$. — Si on mélange une certaine quantité de la base avec un large excès d'iodure de méthyle, il se précipite peu à peu un solide blanc pulvérulent. Au bout de 24 heures, la précipitation est complète. Le précipité est alors séché sous vide. Il fond au delà de 245° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,2284; IAg, 0,2063; I 0/0, 48,8. Calculé : 49,4.

(2) R. Willstatter, *D. ch. G.* (2), 1902, t. 35.

B. — *Action de la diméthylamine sur le diéthyldichlorométhyl-carbinol.* — Nous avons réparti dans 7 tubes scellés 32 gr. de diéthyldichlorométhylcarbinol et 102 gr. de solution benzénique à 33 0/0 de diméthylamine. Le mélange a été chauffé 5 heures au bain d'huile à 130°.

On a traité à la façon habituelle. On a récupéré 12 gr. d'alcool tertiaire non attaqué. La distillation de la solution éthérée provenant de l'épuisement en solution basique a donné 11 gr. d'un liquide bouillant à 64-65° sous 12 mm. Il reste dans le ballon environ 2 gr. d'une matière résineuse non distillable. Le liquide distillé contient 9,22 0/0 d'azote et, encore, 2,37 0/0 de chlore.

Après plusieurs dissolutions de ce corps dans l'eau chlorhydrique, suivies de neutralisations à la soude, on finit par obtenir un liquide incolore, bouillant à 65° sous 12 mm. et ne contenant plus que des traces de chlore.

Les dosages ont montré qu'on se trouvait en présence du corps ayant pour formule $(C^2H^5)^2 : C\text{-}CH.N(CH^3)^2$.



Une analyse complète a donné : Subst., 0gr,2451 ; CO^2, 0gr,5993 ; C 0/0, 66,68 ; H^2O, 0gr,2660 ; H 0/0, 12,15. — Subst., 0gr,4763, N (Kjeldahl), 0gr,0469 ; N 0/0, 9,84. — Calculé pour $C^8H^{17}ON$: C 0/0, 67,13 ; H 0/0. 11,88 ; N 0/0, 9,86.

Un dosage de chlore a été effectué sur le chlorhydrate : Subst., 0gr,0520 ; ClAg : 0gr,2102 ; Cl 0/0, 20,00. — Calculé pour $C^8H^{17}ON$, ClH : Cl 0/0, 19,9.

La densité à 0° est 0,9101 ; à 22° elle est 0,8933 ; $n_D^{22} = 1,4409$. $R_M = 42,27$. — Calculé R. M. = 42,18.

Plusieurs autres expériences ont été exécutées dans le but d'améliorer le rendement de la réaction en faisant varier la température, la durée du chauffage et les proportions des substances. Les variations correspondantes du rendement sont faibles et celui-ci n'a pas dépassé 63 0/0 pour les conditions suivantes : durée du chauffage 6 heures, température 140°, 5 molécules de base pour une d'alcool tertiaire.

IV. — Action de la triméthylamine.

Le mode opératoire a été le même que les précédents et, dans les deux cas, il a été constaté que la seule réaction produite est celle qui correspond à l'action du carbinol dichloré sur les traces d'eau contenues dans la base. Avec le diéthyldichlrométhylcarbinol, cela est particulièrement net et il est possible d'isoler l'aldéhyde alcool $(C^2H^5)^2C(OH)CHO$ résultant de l'hydrolyse de l'alcool tertiaire. On retrouve le reste de l'alcool tertiaire à l'état de quasi pureté.

Si la base est soigneusement desséchée avant l'opération, après 10 heures à 130°, on ne constate aucune espèce d'attaque.

Nous avons de même essayé de faire réagir sur ces alcools tertiaires la méthylaniline et la diphénylamine. Après un chauffage de 15 heures à 140° il n'a pas été possible de déceler une réaction

et la majeure partie de l'alcool tertiaire mis en œuvre a pu être récupérée.

Conclusions. — Des expériences précédentes il résulte que l'action, en milieu anhydre, des bases organiques sur les alcools tertiaires α.α-dichlorés donne des résultats qui diffèrent profondément, selon la base employée. Avec l'ammoniac, on obtient des dihydropyrazines; avec la monométhylamine, on a des composés complexes, assez peu stables: avec la diméthylamine, il y a formation de corps du type oxyde d'éthylène et, avec la triméthylamine, il ne se produit aucune réaction.

(Laboratoire de M. Delépine.)

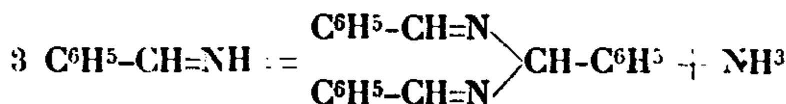
N° 48. — Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles, sous pression réduite. — Rectification; par MM. V. GRIGNARD, R. ESCOURROU et A. FARGIER.

(16.1.1931.)

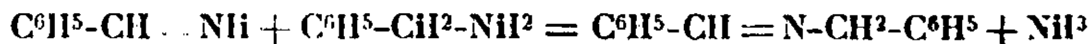
Au cours des recherches effectuées dans le laboratoire de M. Grignard sur l'hydrogénation catalytique sous pression réduite, l'un de nous (1) avait cru reconnaître que l'hydrogénation des nitriles s'arrêtait, au moins partiellement, à la phase « imine ».

Cependant toutes les tentatives d'hydrogénation catalytique effectuées jusqu'alors par d'assez nombreux chimistes, soit par voie sèche, soit par voie humide, n'avaient donné que des mélanges des amines primaire et secondaire que la théorie permettait de prévoir. Voir Sabatier et Senderens (2), Mignonac et ses élèves (3), Paal et Gérum (4), von Braun (5).

Ces résultats s'expliquaient par la très grande aptitude des imines à se condenser, avec perte d'ammoniac, soit sur elles-mêmes pour donner des hydramides, soit avec les amines primaires pour donner des bases de Schiff :



$$3\ C^6H^5\text{-}CH{=}NH = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH{=}N \\ C^6H^5\text{-}CH{=}N \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}C^6H^5 + NH^3$$



$$C^6H^5\text{-}CH{=}NH + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH^2 = C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + NH^3$$

Les proportions relatives de ces corps étant elles-mêmes sous la

(1) ESCOURROU, thèse Lyon, 1925.
(2) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 482.
(3) MIGNONAC, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1148; 1920, t. **171**, p. 115; M. et du Conédic. *Bull.*, 1924, t. **35**, p. 671.
(4) PAAL et GERUM, *Ber.*, 1909, t. **42**, p. 1554.
(5) VON BRAUN, *Ber.*, 1923, t. **56**, p. 1988.

dépendance des vitesses relatives des trois réactions qui concourent à leur production : condensation de l'imine sur elle-même, d'une part, et, d'autre part, hydrogénation de l'imine et condensation de celle-ci avec l'amine formée.

Quoi qu'il en soit, le résultat final de l'hydrogénation est le même qualitativement et, d'après Mignonac, c'est la vitesse de formation de l'hydramide qui l'emporte.

M. Mignonac ayant eu l'amabilité d'appeler notre attention sur ses propres résultats, ce dont nous tenons à le remercier ici, nous avons repris d'autant plus volontiers les expériences d'Escourrou, que la difficulté éprouvée par celui-ci pour hydrolyser le produit considéré comme imine, paraissait assez peu vraisemblable.

Nous avons opéré, à nouveau sur les mêmes corps : cyanure de benzyle et benzonitrile, et dans des conditions analogues. L'appareil employé a été déjà décrit (6) nous n'y reviendrons pas.

Hydrogénation du cyanure de benzyle. — Le nitrile utilisé avait les caractéristiques suivantes :

$Eb_{760} = 230\text{-}232°$ $Eb_{20} = 118\text{-}120°$ $d_{17} = 1,010$ $n_D^{17} = 1,5248$

Nous avons pris, comme précédemment, le catalyseur à l'oxyde de Pt de Woorhes et Adams, monté sur ponce purifiée et calcinée.

Nous nous sommes placés, tout d'abord, dans des conditions identiques à celles de la première expérience, savoir : $t = 200°$ et $H = 220$ mm. On voit apparaître, dans le condenseur, d'abondantes fumées blanches qui sont généralement, l'indice de phénomènes de pyrogénation. Le distillat est d'ailleurs peu abondant. En partant de 18 gr. de cyanure de benzyle, nous avons obtenu les fractions suivantes :

130-140° : 6 gr. éthylbenzène.
195-200° : 1gr,5 phenéthylamine (chlorhyd. F. 217°).
$>$ 220° : 1/2 gr. diphényléthylamine (chlorhyd. F. 260°).

Notre catalyseur était donc plus actif que le catalyseur primitif, l'hydrogénation est allée trop loin.

Plusieurs essais successifs nous ont montré qu'il fallait, pour éviter les fumées blanches rester au-dessous de 170°.

Nous avons opéré vers 150°, sous 80 mm., 12 gr. de nitrile ont passé, à raison de 1gr,5 — 2 gr. à l'heure, avec un gros excès d'hydrogène.

La réctification du distillat, à la pression ordinaire, a donné :

215-220°	3gr,5
230-235°	5 gr.
$>$ 235°	3 gr.

(6) Escourrou (*loc. cit.*).

Un essai d'hydrolyse chlorhydrique immédiate sur le distillat brut, n'avait pas permis de percevoir l'odeur puissante et caractéristique de l'aldéhyde phényléthylique qui aurait dû résulter de l'hydrolyse de l'imine.

Nous avons alors traité les trois fractions par l'éther anhydre, saturé d'acide chlorhydrique sec.

La 1re fraction a donné un précipité blanc abondant qui, après lavage à l'éther et dessiccation, fond vers 217° : c'est le chlorhydrate de phénéthylamine (identifié avec un échantillon spécialement préparé). Le filtrat de ce chlorhydrate laisse, après élimination de l'éther, le nitrile initial, en quantité sensiblement égale à l'amine. Ce nitrile a été caractérisé en l'hydrolysant par chauffage avec SO^4H^2, à 50 0/0, qui l'a transformé quantitativement en acide phénylacétique, fondant à 76-77°.

La 2e fraction ne contient que du nitrile (pas de réaction avec ClH); enfin la troisième donne, comme la 1re, un précipité abondant de chlorhydrate, en cristaux légèrement grisâtres, difficiles à purifier, peu solubles dans l'eau, beaucoup plus, dans l'alcool, et fondant vers 260° : c'est le chlorhydrate de diphénéthylamine.

Le dosage de ClH au moyen de la NaOH, $n/10$, donne :

Subst., 0gr,172 ; trouvé, NaOH, $n/10$, 6cc,3 ;
calculé pour $(C^8H^9)^2NH.HCl$, 6cc,6.

L'hydrogénation, qui n'a été que partielle, ne nous a donc donné, comme aux auteurs antérieurs, qu'un mélange des deux amines primaire et secondaire.

Nous avons vérifié que le mélange d'amine primaire et de nitrile qui constitue la 1re fraction, a un point d'ébullition fixe et qu'il contient sensiblement parties égales des deux corps. C'est donc une simple combinaison moléculaire dont la composition centésimale est précisément celle de l'imine et le point d'ébullition, à peu près à égale distance de ceux de ses constituants :

Cyanure de benzyle, 230° ; phénéthylamine 195-197° ;
combinaison moléculaire, 215°.

D'où l'erreur ! Mais qu'est donc alors le produit cristallisé, fusible à 85°, auquel la soi-disant imine donne naissance, quand on l'abandonne à elle-même et qui avait été considéré comme l'hydramide ou le polymère correspondant ?

Nous avons répété cette expérience en étalant la 1re fraction sur une grande surface et en l'exposant à l'air. Au bout de quelques jours, on peut isoler de petits feuillets incolores, insolubles dans l'éther et fondant à 83-84° : c'est le carbonate de phénéthylamine que nous avons identifié en carbonatant un échantillon de cette amine

Notons cependant que le dosage de la base dans ce carbonate au

moyen de SO^4H^2, $n/10$, en présence de méthyl-orange, donne des chiffres trop faibles pour le carbonate neutre, comme s'il y avait en même temps une certaine proportion de carbonate acide :

Poids subst., 0gr,1345 ; trouvé, base (amine) dans le sel, 72,9 0/0 ; calculé, pour le carb. neutre, 79,6 0/0 ; calculé pour le carb. acide, 65,8 0/0.

Hydrogénation du benzonitrile. — Le benzonitrile dont nous avons étudié l'hydrogénation, présentait les constantes suivantes :

$$Eb_{760} = 190^\circ \qquad Eb_{10} = 67\text{-}70^\circ \qquad n_D^{16} = 1,5255$$

Nous avons employé comme catalyseur le nickel réduit, obtenu par réduction de l'hydrate, vers 280-300°, et monté sur ponce finement granulée.

La réduction a été conduite dans les conditions mêmes de l'expérience primitive, c'est-à-dire vers 175°, sous 13 mm. et à une vitesse maxima de 2 gr. à l'heure. Le distillat a donné les fractions suivantes, sous 15 mm. :

80–82°	11 gr.
180°	6gr,5

La 1re fraction, traitée par l'acide chlorhydrique, en solution dans l'éther anhydre, a donné immédiatement un chlorhydrate blanc, fusible à 240°. Dosage de ClH par la soude $n/10$:

Subst. 0gr,110 Trouvé, NaOH, $n/10$, 7cc,5
Calculé pour $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}HCl$, 7cc,67

Il a été complètement identifié avec le chlorhydrate de benzylamine au moyen d'un échantillon spécialement préparé. Après filtration du chlorhydrate, la solution éthérée, neutralisée et évaporée, abandonne un liquide, en quantité à peu près égale au chlorhydrate et qui a été identifié comme benzonitrile par sa transformation en acide benzoïque.

Ici encore, nous sommes en présence d'un mélange de nitrile non hydrogéné et d'amine primaire, bouillant à point fixe.

La 2e fraction du distillat a donné uniquement un chlorhydrate gris-sale que l'on purifie par plusieurs lavages à l'éther anhydre et qui fond vers 254-256°. Le dosage de ClH donne :

Subst. 0gr,233 Trouvé, NaOH, $n/10$, 10cc,3
Calculé pour $(C^6H^5\text{-}CH^2)^2NH\text{-}HCl$, 9cc,98

Il a été identifié au chlorhydrate de dibenzylamine.

D'autre part, si l'on abandonne à l'air le produit brut de l'hydrogénation, ou, mieux, la première fraction, on voit se former, peu à peu, de petits cristaux insolubles dans l'éther et solubles dans l'alcool.

Ils foudent à 89-90° et ne peuvent être confondus avec la benzhydramide, soluble dans l'éther et fusible à 110°. C'est, en effet, le carbonate de benzylamine identique à celui que nous avons obtenu par carbouatation directe de la base.

Il s'agit ici uniquement du carbonate neutre comme l'indique le dosage de la base :

Subst. $0^{gr},2865$ SO^4H^2, $n/10$, trouvé, $20^{cc},8$; base, 77,6 0/0
Calculé pour carb. neutre, 77,8 0/0; calculé pour carb. acide, 68,6 0/0.

Hydrogénation du cyanure de benzyle en présence d'anhydride acétique. — D'autres tentatives, cependant, ont déjà été faites, même avant les nôtres, soit pour isoler l'imine, soit pour l'empêcher de se condenser avant son hydrogénation.

Ritter (7) a essayé de favoriser la conservation de l'imine en opérant la réduction du nitrile en système gazeux en présence d'NH^3. Il n'a pu isoler l'imine elle-même, mais il a augmenté sensiblement la proportion qui s'hydrogène en amine primaire.

Un autre procédé, employé auparavant, consiste à salifier l'imine, au fur et à mesure de sa production. Ce serait déjà un succès de l'obtenir sous cette forme, quoiqu'on ne puisse guère espérer réussir à passer du sel à l'imine elle-même [Busch (8)].

Rosenmund (9) a, dans ce but, réduit les nitriles en présence de palladium colloïdal, au sein d'acide acétique anhydre, Il a ainsi obtenu l'amine primaire seule. Ritter (*loc. cit.*) a employé l'anhydride acétique et a préparé, ainsi, avec de bons rendements, les amines primaires, sous forme de dérivés acétylés. Hartung (10) a opéré en présence de ClH dissous dans l'alcool, avec, comme catalyseur, le palladium monté sur charbon : il a obtenu de cette manière les amines primaires à l'état pur.

Nous avons tenu à nous rendre compte si, en usant de cet artifice, notre méthode de catalyse sous pression réduite présenterait quelqu'intérêt particulier.

L'opération a été effectuée sur le cyanure de benzyle additionné de poids égal d'anhydride acétique, en employant comme catalyseur, le noir de platine. L'hydrogénation a été réalisée à 175-180°, sous 18-20 mm., en faisant écouler, par heure, 2 à 3 gr. du mélange.

Nous pouvions d'autant mieux espérer que le vide nous permettrait de séparer l'imine acétylée que Ritter (*loc. cit.*), en hydrogénant au sein de l'anhydride acétique, avait constaté nettement l'existence de deux stades dans la fixation de l'hydrogène. Il n'en a rien été, cependant.

Le distillat brut rectifié, sous 15-17 mm., a donné les fractions suivantes :

Vers 35°, passe l'excès d'anhydride acétique.

(7) Ritter, thèse Strasbourg, 1927.
(8) Busch, *Ber.* 1896, t. **29**, p. 2143.
(9) Rosenmund, *Ber.*, 1923, t. **56**, p. 2234.
(10) Hartung, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 3370.

Vers 120°, distille du cyanure de benzyle inaltéré, puis le thermomètre monte rapidement et, vers 200°, une décomposition paraît se manifester. On arrête la distillation et, par refroidissement, le résidu se prend en masse cristalline, fondant vers 45°.

Un essai d'hydrolyse, aussi bien sur le produit brut que sur ce résidu, ne donne nullement l'odeur d'aldéhyde phényléthylique.

Nous sommes donc vraisemblablement en présence de l'amine acétylée comme pouvait déjà le faire prévoir ce point de fusion. Le dosage d'azote a donné, en effet :

Subst., $0^{gr},517$ N = $41^{cc},8$ d'où N 0/0 = 8,9
Calculé pour $C^6H^5-CH^2-CH^2-NH-CO-CH^3$, N = 8,6.

L'identification a été complétée, sans difficulté, par saponification et caractérisation de la phénéthylamine.

Nous aboutissons donc uniquement à l'amine primaire ce qui prouve que l'imine, première phase de l'hydrogénation, s'acétyle beaucoup plus vite qu'elle ne se condense, mais qu'à l'état acétylé sa vitesse d'hydrogénation est beaucoup trop grande pour que ce stade puisse être isolé, dans les conditions où nous sommes placés.

Sommaire : Les auteurs montrent que l'hydrogénation catalytique des nitriles sous pression réduite conduit non à l'imine correspondante, mais à un mélange, sensiblement à parties égales, de nitrile et d'amine primaire qui, dans les cas étudiés, distille à point fixe, intermédiaire entre ceux de l'amine et du nitrile.

On voit donc, qu'en dehors de cas particuliers, la question de l'isolement des aldimines reste entière, conditionnée qu'elle est par la très grande aptitude de ces corps à la condensation et à l'hydrogénation.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 49. — Notes de Laboratoire; par MM. Ch. COURTOT et R. EVAIN.

(16.1.1931.)

Préparation de la benzidine sulfone.

Au cours de nos recherches dans la série du sulfure de diphénylène, pour établir le degré de parenté de certains de nos composés avec la benzidine sulfone, nous avons été amenés à préparer une certaine quantité de ce produit.

Le seul travail que nous ayions trouvé dans la littérature sur la préparation de la benzidine sulfone, est celui de Griess et Duisberg, remontant à 1889 (1).

Dans une série d'expériences, nous avons précisé les conditions de

(1) Ber, 1889, t. **22**, p. 2467.

cette préparation, et mis au point un mode opératoire permettant d'obtenir un rendement satisfaisant et constant.

En premier lieu, nous remarquerons qu'il est inutile de partir du sulfate de benzidine, comme le recommandent les savants allemands, la benzidine, base, convenant très bien comme matière première, nous recommandons le mode opératoire suivant :

1/2 molécule-gramme de benzidine (92 gr.), finement pulvérisée, est empâtée avec précaution et en refroidissant — afin que la température ne s'élève pas au-dessus de 80° environ — dans 800 gr. d'oléum à 21 0/0 de SO^3 libre. On opère dans un ballon à trois tubulures, muni d'un dispositif d'agitation mécanique et d'un thermomètre.

On chauffe à 70-80° pendant 4 à 5 heures, en agitant, puis on verse le liquide noir sur de la glace pilée en excès. Le sulfate de benzidine sulfone précipite. On l'essore, après un repos de quelques heures.

On met ensuite ce sulfate en suspension dans l'eau, en évitant les grumeaux, et on précipite la base par addition de lessive de soude à 20 0/0, jusqu'à franche alcalinité. On fait tiédir la suspension, on essore le produit jaunâtre et on lave à l'eau.

On extrait ensuite de ce produit brut la benzidine non attaquée par l'alcool bouillant. L'alcool est fortement coloré en jaune, car la benzidine sulfone y est soluble, mais beaucoup moins que la benzidine.

On fait ensuite le chlorhydrate de la portion lavée à l'alcool, par l'acide chlorhydrique à 10 0/0, à chaud; on essore, et on précipite la base dans le filtrat, par un alcali.

Après avoir lavé à l'eau, on peut, si nécessaire, purifier la benzidine sulfone par cristallisation dans l'alcool.

Par cette méthode, nous avons obtenu 87 gr. de benzidine sulfone, ce qui correspond à un rendement de 70 0/0.

Plusieurs opérations, faites dans les mêmes conditions, ont fourni des rendements oscillant autour de 70 0/0.

Remarque. — Si on laisse refroidir lentement la solution du chlorhydrate de benzidine sulfone, on observe une magnifique cristallisation de ce corps en longues aiguilles verdâtres, atteignant, dans des conditions favorables, jusqu'à 15 cm. de longueur.

Influence du titre de l'oléum employé. — Un oléum à 10 0/0 de SO^3 libre ne donne qu'une quantité inappréciable de benzidine sulfone, la benzidine passant presque entièrement à l'état d'acides sulfonés.

Un oléum à 25 0/0 de SO^3 libre donne sensiblement le même rendement que celui à 21 0/0.

Une opération de sulfonation a été conduite avec un oléum titrant 34 0/0 de SO^3 libre, dans les conditions précédemment décrites. Nous avons alors obtenu 90 grammes de benzidine sulfone, ce qui représente un rendement de 73 0/0.

Pour une élévation importante de titre de l'oléum employé, l'augmentation du rendement en sulfone est donc minime. Il semble donc qu'on ait tout intérêt à employer de l'oléum à 20-25 0/0 de SO^3 libre.

Influence de la quantité d'oléum. — Nous avons essayé de diminuer la quantité d'oléum employé, mais sans résultat positif.

En effet, une expérience conduite avec 600 gr. d'oléum à 21 0/0 pour 1/2 molécule de benzidine, nous a donné un rendement de 61 0/0.

Et une seconde expérience, avec 400 gr. d'oléum à 21 0/0, pour la même quantité de benzidine, a fait tomber le rendement à 40 0/0 seulement.

Propriétés de la benzidine sulfone. — La benzidine sulfone se présente sous la forme d'une poudre amorphe, d'un jaune vif, ou, après cristallisation dans l'alcool à 95°, en fines aiguilles jaune-brun, formant, à l'essorage, un feutrage très ténu, et fondant à 327-328° (2).

Analyse. — Subst., 0gr,1691 ; CO^2, 0gr,3602 ; H^2O, 0gr,0597. — Trouvé : C 0/0, 58,1 ; H 0/0, 3,95. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^2N^2S$: C 0/0, 58,5 ; H 0/0, 4,07. — Subst., 0gr,1597 ; azote 16cc,4 à 13°,5 sous 741 mm. — Subst., 0gr,1284 ; SO^4Ba, 0gr,1231. — Trouvé : N 0/0, 11,7 ; S 0/0, 13,16. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^2N^2S$ N 0/0, 11,4 ; S 0/0, 13,01,

Elle est insoluble dans l'eau, insoluble dans le benzène, le toluène, l'éther, l'éther de pétrole, le tétrachlorure et le sulfure de carbone.

Elle est soluble dans l'acétone, légèrement soluble dans l'alcool à 95° (2gr,5 environ au litre — à chaud) et dans l'acide acétique. Ses solutions alcoolique, acétique, et acétonique présentent une belle fluorescence verte.

La benzidine sulfone présente des propriétés faiblement basiques. Elle donne, avec les acides forts, des sels bien définis, mais facilement hydrolysables.

Conditions de diazotation. — Diazotation difficile en milieu chlorhydrique (à l'inverse de ce que l'on observe pour la benzidine). Le chlorhydrate de benzidine sulfone est peu soluble dans l'eau froide, et l'acide nitreux n'agit que très lentement sur une suspension de chlorhydrate, si fine soit-elle.

Nous avons au contraire observé une diazotation satisfaisante en milieu sulfurique. La benzidine sulfone est dissoute dans 5 fois son poids de SO^4H^2 concentré ; puis on verse sur glace pilée en agitant.

Le sulfate de benzidine sulfone précipite sous une forme très divisée, apte à la diazotation. On ajoute la quantité théorique de nitrite, plus un léger excès, et on constate alors que, au bout de quelques minutes, le diazo se présente sous forme d'un liquide fortement coloré en brun, mais parfaitement limpide.

Dérivés acétylé et benzoylé de la benzidine sulfone. — Nous avons préparé ces corps (qui ne sont pas encore décrits dans la littérature), par les méthodes classiques d'acétylation et de benzoylation des amines.

(2) Griess et Duisberg l'indiquent fusible au-dessus de 350° alors que le D. R. P. n° 33088, Fdl. 1, p. 498, la donne comme fusible au-dessus de 300°. Le nombre que nous publions a été vérifié sur des produits provenant de différentes purifications.

Le dérivé diacétylé se présente sous la forme d'une poudre claire gris-verdâtre, insoluble dans la plupart des solvants usuels, très légèrement soluble dans l'acide acétique à chaud (auquel il communique une faible fluorescence bleue). Il fond aux environs de 382-383°.

Analyse. — Subst. 0gr,1496; CO^2, 0gr,3182; H^2O, 0gr,0517. — Trouvé : C 0/0, 58,01; H 0/0, 3,9. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N^2S$: C 0/0, 58,18; H 0/0, 4,2. — Subst., 0gr,1305; azote 10cc,1 à 18° sous 749,6 mm. — Subst., 0gr,1642; SO^4Ba, 0.1174. — Trouvé : N 0/0, 8,8; S 0/0, 9,87. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N^2S$: N 0/0, 8,5; S 0/0, 9,70.

Le dérivé benzoylé se présente sous forme de fines paillettes cristallines, d'un gris-jaunâtre très clair, fondant à 384°-385°. Il est insoluble dans le benzène, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole. Nous avons pu, par contre, le faire cristalliser assez facilement dans le nitrobenzène.

Analyse. — Subst., 0gr,1558; CO^2, 0gr,3906; H^2O, 0gr,0584. — Trouvé : C 0/0, 68,4; H 0/0, 4,19. — Calculé pour $C^{26}H^{18}O^4N^2S$: C 0/0 68,72; H 0/0, 3,96. — Subst., 0gr,0998; azote 5cc,2 à 21° sous 743 mm. 4. — Subst., 0gr,1315; SO^4Ba, 0gr,0676. — Trouvé : N 0/0, 5,75; S 0/0, 6,90. — Calculé pour $C^{26}H^{18}O^4N^2S$: N 0/0, 6,1; S 0/0, 7,05.

N° 50. — Rôle physique et chimique des rayons ultra-violets sur le soufre sublimé. — Action du soufre sur l'Oïdium; par M. FONZES-DIACON.

(20.1.1931.)

Je terminais ma dernière communication à la Société Chimique sur le rôle de la lumière solaire dans la rétrogradation du soufre sublimé en ces termes :

En conclusion, l'action photochimique de la lumière solaire, s'exerçant à travers le verre, active plus énergiquement la rétrogradation du soufre sublimé que la chaleur obscure solaire (1).

Il m'a paru intéressant de déterminer si la lumière solaire totale c.-à-d. possédant les rayons ultra-violets que le verre avait en grande partie arrêtés dans mes précédentes expériences, activerait encore plus rapidement la rétrogradation du soufre sublimé.

Je me proposais également d'étudier la formation du gaz sulfureux sous l'influence de la lumière solaire, certains auteurs attribuant à ce seul acide sulfureux, ou à l'acide pentathionique qui en dérive, les propriétés anticryptogamiques des diverses formes de soufre utilisées par l'agriculture dans la lutte contre l'oïdium.

Voici les expériences que j'ai instaurées à ce sujet. Utilisant la propriété que possède le quartz de ne pas arrêter les rayons ultra-violets, contrairement au verre ordinaire, j'ai introduit dans deux ballons de même capacité, l'un en silice l'autre en verre, une même

(1) FONZES-DIACON, *Bull. Soc. chim.*, France, juin, 1930.

quantité de soufre sublimé, 20 gr. dont la teneur en soufre insoluble s'élevait alors à 16gr,9 pour cent.

De bons bouchons paraffinés assuraient l'étanchéité des ballons. Ces deux ballons ont été placés sur une terrasse élevée, inondée de soleil du matin au soir.

Une première exposition à la lumière solaire a duré de mars à juillet, la température atteignant à la fin de l'expérience 50°.

A cette époque, les ballons transportés au laboratoire ont été adaptés à un tube de Péligot renfermant une solution d'iode décinormale et mis en communication avec une trompe à vide.

Le gaz sulfureux, totalement chassé du ballon par un léger appel d'air en fin d'expérience, a été transformé en acide sulfurique dans le tube de Péligot et précipité ensuite par le chlorure de baryum chlorhydrique.

Un léger précipité de sulfate de baryum s'est lentement formé dans la seule liqueur provenant du soufre isolé dans le quartz; après décantation de la liqueur iodée, ce minime dépôt a été lavé à l'alcool pour dissoudre l'iode, au sulfure de carbone pour le débarrasser des traces de soufre qui auraient pu être entraînées, puis recueilli sur filtre. Après incinération, le dépôt ne pesait guère que 0gr,2 représentant la formation d'une très faible quantité de gaz sulfureux; la liqueur provenant du soufre insolé dans le verre n'a pas donné trace de précipité de sulfate de baryum.

Je pouvais donc conclure de cette première expérience que les rayons ultra-violets, non absorbés par le quartz, paraissaient favoriser une légère oxydation du soufre dans les conditions où celui-ci se trouve après l'épandage sur les vignes.

Quant au dosage du soufre insoluble, il permit de constater une forte rétrogradation sous l'influence de la chaleur et de la lumière solaire puisqu'il était tombé de 16gr,9 0/0 à 5,80 dans le quartz et à 5,62 dans le verre, différence sans importance comme va nous le montrer la deuxième expérience.

En effet, il importait de contrôler, par une insolation plus prolongée pendant les fortes chaleurs de l'été, l'action chimique des rayons ultra-violets retenus par le verre, mais non absorbés par le quartz.

Les ballons sur lesquels avaient été effectuées les premières prises d'essai, totalement débarassés de gaz sulfureux, ont été remontés sur la haute terrasse de la Faculté le 5 juillet et exposés à la vive lumière solaire jusqu'au 6 novembre.

Les deux ballons, d'abord refroidis à l'éther pour créer une dépression évitant la perte du gaz sulfureux au moment de leur adaptation au tube de Péligot, ont été mis en communication avec une trompe et après un temps prolongé, les liqueurs iodées ont été traitées par le chlorure de baryum.

De légers dépôts se sont lentement formés dans les deux liqueurs, lesquels, après traitement à l'alcool et au sulfure de carbone, ont été recueillis sur filtre et pesés.

L'action des rayons ultra-violets s'est encore nettement manifestée dans cette deuxième expérience puisque le soufre insolé dans le quartz a donné 0mg,8 de sulfate de baryum, correspondant à la

formation d'un minime volume de gaz sulfureux, soit 0^{cc},08, alors que le soufre insolé dans le verre ne donnait qu'un poids de sulfate de baryum de 0^{mg},4 traduisant la formation de 0^{cc},04 de gaz sulfureux.

Ces recherches ne font que confirmer, en les précisant, les expériences de Moissan sur la « Combustion lente du soufre dans l'air » (publié en 1903 aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences) ayant pour conclusion : Après trois mois, à une température qui a oscillé entre 16 et 26°, nous avons pu caractériser la formation de traces de gaz sulfureux.

Cette deuxième insolation pendant la période estivale a encore accentué la rétrogradation du soufre sublimé dont l'insoluble n'atteint plus que 2,21 0/0 dans le quartz et 2,24 0/0 dans le verre, valeurs si rapprochées qu'elles confirment bien que les rayons ultra-violets, s'ils sont bien photochimiques en favorisant l'oxydation du soufre sublimé, ne sont pas photophysiques et n'activent nullement sa rétrogradation.

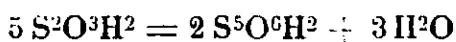
De l'ensemble de ces recherches, poursuivies pendant de longues années, peut-on tirer une déduction sur le mode d'action anticryptogamique du soufre vis-à-vis de l'oïdium?

Est-ce aux traces d'acide sulfureux qui prennent si péniblement naissance même après un temps fort long d'exposition au soleil, ou encore à l'acide pentathionique qui en dérive, que l'on doit attribuer la destruction de l'oïdium par le soufre, alors que celui-ci disparaît assez rapidement des organes de la vigne, après l'épandage, enlevé par le vent ou les pluies?

L'action toxique sur cette redoutable cryptogame ne serait-elle pas due plutôt à l'*émission des vapeurs de soufre*, dont j'ai démontré dans de précédentes recherches, qu'elles se forment même à la température ordinaire, mais avec une rapidité et une intensité d'autant plus grandes que celle-ci est plus élevée?

C'est là l'hypothèse qui me séduit le plus, car la formation de minimes quantités d'acide pentathionique, auxquels les chimistes américains Williams et Young attribuent l'action anticryptogamique du soufre, ue me paraît nullement démontrée dans les conditions ordinaires où cet agent est utilisé par l'agriculture dans la lutte contre l'oïdium.

D'après ces chimistes (2), l'acide pentathionique, seul acide toxique du soufre vis-à-vis des spores du botrytis cinéréa, prendrait naissance dans une oxydation donnant d'abord du gaz sulfureux qui, par fixation de soufre, formerait ensuite de l'acide hyposulfureux; celui-ci, eu présence d'acide sulfurique, se transformerait enfin en acide pentathionique.



$$5\,S^2O^3H^2 = 2\,S^5O^6H^2 + 3\,H^2O$$

Cette dernière transformation avait d'ailleurs déjà été signalée par Chancel et Diacon (3) en 1863; ces savants préparaient en effet

(2) YOUNG, Zownel of agricultural research, 15 mai, 1930.
(3) CHANCEL et DIACON, *C. R.*, 1863, t. 56, p. 110.

l'acide pentathionique pur par l'action de l'acide sulfurique sur l'hyposulfite de baryum : la *solution*, séparée du sulfate de baryum, renfermait de l'acide pentathionique.

Mais, j'ai montré combien faible et lente était l'oxydation du soufre sous l'influence de l'air et du soleil ; elle ne pourrait par suite, donner que des traces d'acide pentathionique, ne me paraissant pas correspondre, pour grande que soit sa toxicité, à l'intense action destructrice du soufre vis-à-vis de l'oïdium.

D'ailleurs, le soufre colloïdal qui, d'après Roach et Glynne (4), renfermerait des quantités relativement élevées d'acide pentathionique ne s'est pas montré jusqu'ici, bien loin de là, supérieur aux soufres ordinaires sublimés ou triturés.

Chercher à économiser le soufre sublimé ou trituré, en le mélangeant à des substances oxydantes propres à activer la formation d'acide pentathionique toxique et, par suite, permettant d'en réduire fortement l'épandage, me paraît encore une opération dangereuse, car le soufre doit être répandu largement pour donner, en un temps assez court, des vapeurs anticryptogamiques en quantités suffisantes pour baigner les organes de la vigne ; l'excès, d'ailleurs, n'en sera nullement perdu, car il a été démontré que, dans le sol, le soufre agit comme mobilisateur des principes fertilisants dont la vigne se nourrit.

En agriculture, les économies apparentes entraînent le plus souvent des pertes trop réelles.

N° 51. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes. (VIII). Transformation du N-oxyde d'hydrastine en dialcoylhydroxylamine : la N-oxynorhydrastiméthine et la N-oxyhydrastéine; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

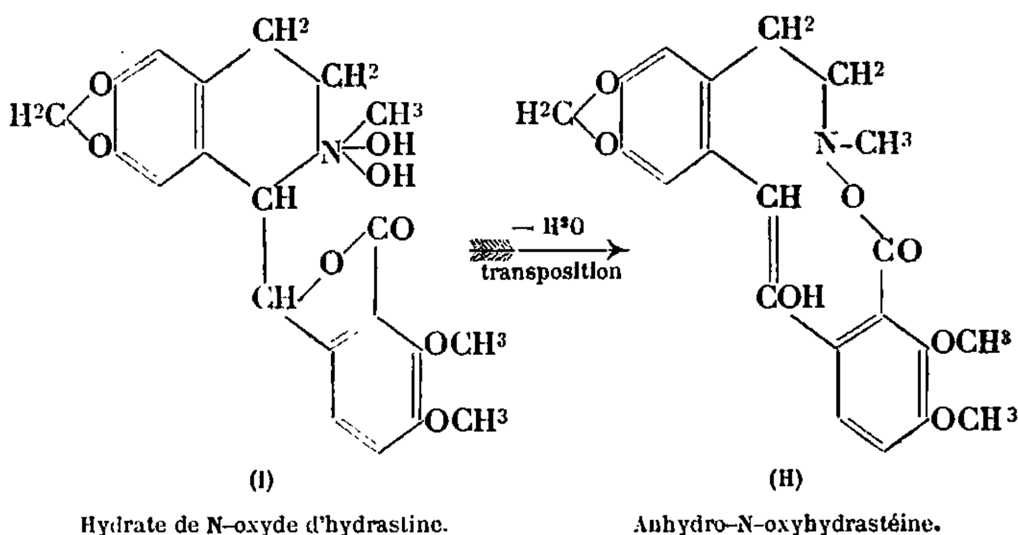
(22.1.1931.)

Dans notre dernier travail (1) nous avons déjà signalé que l'aminoxyde d'hydrastine donne lieu à une transposition intramoléculaire analogue à celle que nous avons décrite pour le N-oxyde de narcotine, tout en présentant des variantes assez notables dans sa façon de se comporter. C'est surtout sur ces modalités un peu spéciales que nous insisterons ici, en même temps que nous décrirons les nouveaux composés obtenus au cours de cette étude.

L'aminoxyde d'hydrastine (2), — composé éminemment soluble dans l'eau, l'alcool ou l'acétone, alcalin à l'hélianthine, doué de pouvoir rotatoire, — se transforme lentement à froid, rapidement à chaud en un corps jaune, de composition $C^{21}H^{21}O^{7}N$ (F. 189°), insoluble dans l'eau et dans tous les solvants organiques, sauf le chloroforme, neutre à l'hélianthine, et dépourvu d'activité optique

(4) Roach et Glynne, *Ann. Appl. Biol.*, 1928, t. **15**, pp. 168-190, illus.
(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **47**, p. 375 ; 1930.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **47**, p. 361 ; 1930.

sur la lumière polarisée. Toutes ses propriétés, analogues à celles de l'anhydro-N-oxynornarcéine, nous incitèrent tout d'abord à le considérer comme l'anhydro-N-oxyhydrastéine* et à représenter la réaction par le schéma suivant :



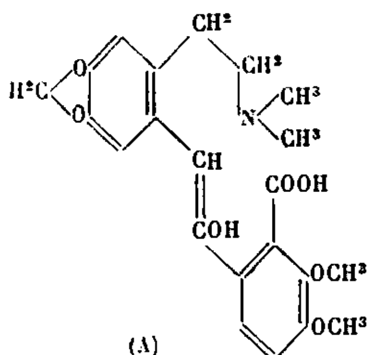
(I) Hydrate de N-oxyde d'hydrastine.

(II) Anhydro-N-oxyhydrastéine.

Mais en étudiant de plus près les caractères de solubilité de ce composé, nous nous aperçûmes qu'en l'agitant longtemps avec de l'acide chlorhydrique très dilué, il entrait, peu à peu, intégralement en solution, en donnant une liqueur jaune, parfaitement limpide et se conservant plusieurs jours à froid.

En chauffant cette solution au bain-marie, on voit aussitôt se déposer des cristaux jaunâtres qui augmentent au fur et à mesure que la liqueur se concentre. Ces cristaux, constitués par le chlorhydrate du corps primitif, possèdent une réaction acide au tournesol et sont très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le même précipité de chlorhydrate se forme lorsqu'on ajoute à la solution chlorhydrique initiale de l'acide chlorhydrique concentré à froid.

* Le composé de formule A ayant été décrit par Freund sous le nom

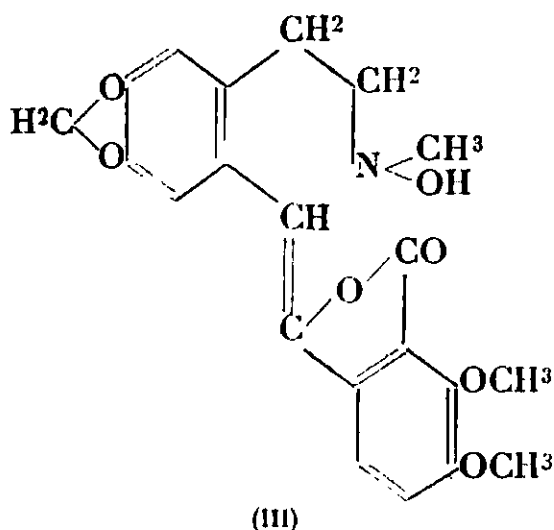


de méthylhydrastéine, nous avons conservé le terme d'hydrastéine pour le dérivé nor (déméthylé à l'azote).

Mais ce précipité, après filtration, se redissout très facilement dans l'eau.

Cependant nous avons constaté que le composé jaune, qui, fraîchement préparé, était intégralement soluble dans les acides dilués, perdait à la longue cette propriété. Après un séjour de quelques mois il n'entrait plus que partiellement en solution dans les acides en laissant un résidu de 25 à 30 0/0 sous forme de poudre cristalline, blanche, neutre à l'hélianthine, complètement insoluble dans les acides, et se rapprochant de ce fait, beaucoup plus que le corps primitif, de l'anhydro-N-oxynornarcéine.

L'hypothèse la plus simple consistait alors à considérer l'oxyde primitif jaune comme un terme intermédiaire de la transformation de l'aminoxyde, résultant simplement de l'ouverture du noyau basique tétrahydroisoquinoléique, par perte d'une molécule d'eau mais sans ouverture de la fonction lactone. Cet oxyde, qui serait une dialcoylhydroxylamine, la *N-oxynorhydrastiméthine* (III) se transformerait ensuite, par migration de l'attache du groupe CO-O-, en *anhydro-N-oxyhydrastéine* (II) :



(III)

N-oxynorhydrastiméthine.

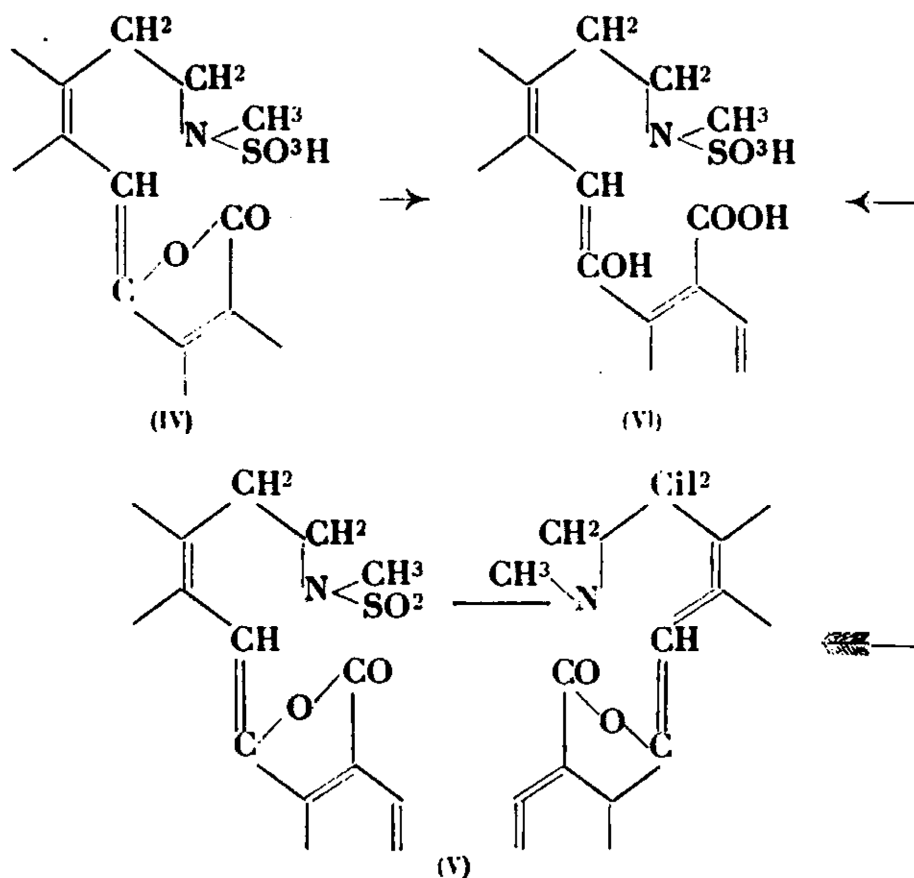
Nous avons pleinement confirmé cette hypothèse en démontrant la présence dans ce composé d'une fonction hydroxylamine libre, par la formation d'un acide sulfamique.

Lorsqu'on traite, en effet, la solution chlorhydrique de cet oxyde par un courant de SO^2, il se forme très rapidement, en même temps que la liqueur s'échauffe, un précipité jaune qui se dépose quantitativement. Ce précipité est d'ailleurs un mélange de deux composés dont l'un (IV), qui constitue la majeure partie, est soluble dans un équivalent de carbonate de sodium, en donnant une solution jaune, d'où l'addition d'un acide le reprécipite inaltéré, et dont l'autre (V) est neutre au tournesol, insoluble dans les carbonates alcalins et les alcalis, mais soluble dans les solvants organiques.

Ces deux sulfonés sont hydrolysés par les alcalis à chaud et donnent alors naissance au même sel bibasique. L'acide corres-

pondant (VI), hygroscopique a peu de tendance à la cristallisation.

Ces composés peuvent être représentés par les schémas suivants :



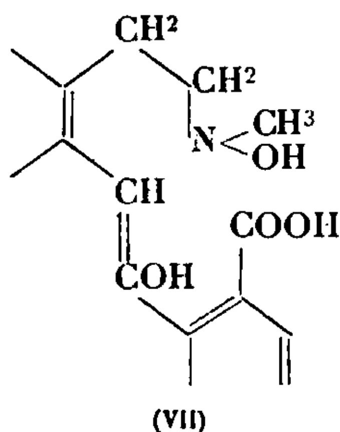
On pouvait se demander cependant si la fonction hydroxylamine préexistait bien dans le corps initial jaune, ou si elle n'était pas consécutive à une hydrolyse opérée au cours même de la dissolution dans l'acide dilué. Nous avons pu écarter cette supposition, en obtenant les mêmes dérivés sulfonés (IV et V) par action de SO^2 sur une solution chloroformique du composé jaune, tandis qu'au contraire ce réactif est sans aucune action sur l'oxyde blanc.

Nous devons faire remarquer que ce dernier, traité par ClH moyennement concentré à chaud se transforme partiellement et redonne l'oxyde jaune, qui reste en solution chlorhydrique, d'où l'addition de CO^3Na^2 le précipite. L'anhydro N-oxyhydrastéine se relactonise donc en partie en N-oxynorhydrastiméthine, sous l'action des acides forts, ce que ne fait pas son homologue méthoxylé, l'anhydro N-oxynornarcéine.

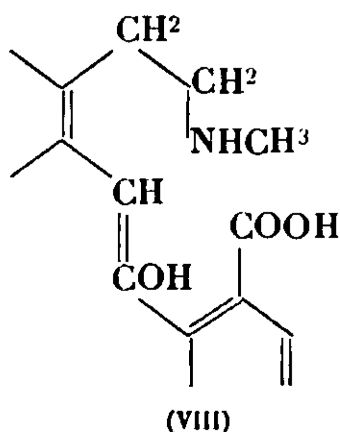
Cette divergence daus la manière de se comporter des dérivés de l'hydrastine et de la narcotine, sur laquelle nous nous proposons de revenir plus tard, se manifeste également au cours de l'hydrolyse de l'anhydro N-oxyhydrastéine en N-oxyhydrastéine.

Tandis que l'anhydro N-oxynornarcéine est facilement hydrolysée en N-oxynornarcéine par simple dissolution dans quinze parties de ClH concentré, cet agent ne peut être utilisé dans le cas de l'anhydro-N-oxyhydrastéine qui est insoluble dans ce réactif. Nous avons pu cependant arriver au même but, en nous servant au

contraire d'un hydrolysant alcalin : l'eau de baryte concentrée, à la température d'ébullition. Le produit obtenu, la N-oxyhydrastéine (VII) se présente avec des caractères très voisins de ceux de la N-oxynornarcéine. C'est un corps cristallisé, acide au tournesol, réduisant Cl^2Hg et la liqueur de Fehling, soluble dans les carbonates alcalins, possédant donc un carboxyle libre et une fonction hydroxylamine.



(VII)



(VIII)

Le carboxyle peut facilement être éthérifié par un alcool en présence d'un courant de ClH. Nous avons ainsi préparé l'éther éthylique.

La N-oxyhydrastéine en solution alcool-chloroformique donne avec SO^2 un dérivé sulfamique qui est identique avec celui que nous avons signalé précédemment (VI) et que nous obtenions par hydrolyse du dérivé sulfaminé de la N-oxynorhydrastiméthine.

On caractérise aussi aisément le groupement =N–OH dans les éthers de la N-oxyhydrastéine par la formation des acides sulfamiques correspondants.

La réduction de la fonction hydroxylamine de la N-oxyhydrastéine est assez difficile à réaliser et, lorsqu'on traite ce corps par le sulfate ferreux en milieu alcalin, on ne paraît pas obtenir presqu'intégralement, comme dans le cas de la N-oxynornarcéine, une base secondaire répondant à la formule attendue de l'hydrastéine (VIII). La majeure partie des produits de réduction forme en effet des composés solubles dans les carbonates alcalins et donnant encore un dérivé sulfaminé avec SO^2. Le réduction doit porter dans ce cas probablement sur la fonction énol qui se trouve transformée en fonction alcool secondaire, tandis que le groupe NOH reste intact.

Nous reviendrons prochainement sur ces dérivés hydrés.

Partie expérimentale.

Transposition du N-oxyde d'hydrastine en N-oxynorhydrastiméthine $C^{21}H^{21}O^7N$ (schéma III).

La transformation de l'aminoxyde d'hydrastine s'opère déjà lentement à froid, tout comme celle de son homologue, l'aminoxyde

de narcotine. Au bout de peu de jours les solutions aqueuses d'aminoxyde laissent déposer un corps jaune, insoluble, neutre au tournesol et dénué de tout pouvoir rotatoire. On arrive à une transformation quantitative et immédiate en portant la solution chloroformique de N-oxyde d'hydrastine à sa température d'ébullition. On s'en assure par une lecture polarimétrique, qui doit indiquer une absence totale de pouvoir rotatoire.

Le produit, qu'on retire après évaporation du chloroforme, est trituré à froid avec de l'acétone à plusieurs reprises. Il se présente alors sons forme de prismes jaunes, fondant à 189°, de formule $C^{21}H^{21}O^{7}N$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0475$; CO^2, $0^{gr},1096$; H^2O, $0^{gr},0215$; subst., $0^{gr},595$ N, 1 cc. à 23° sous 704 mm. — Trouvé : C 0/0, 62,95; H 0/0, 5,08; N 0/0 3,43. — Calculé pour $C^{21}H^{21}O^{7}N$: C 0/0, 63,15; H 0/0, 5,26; N 0/0, 3,50.

Ce corps est neutre à l'hélianthine. Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions de carbonates alcalins, ainsi que dans les alcalis dilués. Il est peu soluble dans l'éther, l'alcool et l'acétone froid. Il se dissout assez facilement dans le chloroforme. Il est presque insoluble dans les acides forts, mais lorsqu'on le triture longuement avec une solution de ClH seminormal, il entre peu à peu intégralement en solution. L'addition d'acide chlorhydrique fort à cette solution provoque à froid la formation d'un volumineux précipité de chlorhydrate, qui se redissout très facilement dans l'eau.

Mais si on chauffe au bain-marie la solution chlorhydrique primitive, on voit aussitôt apparaître une cristallisation de prismes jaunes, qui s'accroissent au fur et à mesure qu'on concentre la solution. On isole finalement par filtration un chlorhydrate, excessivement peu soluble dans l'eau, et qui fond à 196°. Ce sel est très dissociable et perd ClH par dessiccation, ce qui explique la perte constatée dans l'analyse.

Analyse. — La faible solubilité de ce chlorhydrate dans l'eau oblige d'en effectuer le dosage en milieu nitrique concentré en présence de NO^3Ag cristallisé. — Subst., $0^{gr},2582$; ClAg, $0^{gr},00692$. — Trouvé : ClH 0/0, 6,9. — Calculé pour $C^{21}H^{21}O^{7}NHCl$: ClH 0/0, 8,01.

Transposition de la N-oxynorhydrastiméthine en anhydro N-oxyhydrastéine (schéma II).

Lorsqu'on examine au bout de quelques mois une ancienne préparation de N-oxynorhydrastiméthine, et qu'on cherche à la dissoudre dans ClH dilué, on s'aperçoit que, même en triturant très longuement le produit avec l'acide, une notable partie refuse d'entrer en solution. Il reste de 20 à 30 0/0 d'une poudre blanche qui fond à 192°. Ce composé, l'anhydro N-oxyhydrastéine, diffère encore du composé initial par l'absence de réaction avec SO^2 en solution alcoolo-chloroformique.

Contrairement à ce que l'on constate pour l'anhydro N-oxynornarcéine, un traitement par ClH concentré à chaud retransforme

partiellement l'anhydro N-oxyhydrastéine en N-oxynorhydrastiméthine, qui reste en solution.

Dérivés sulfaminés de la N-oxynorhydrastiméthine.

Lorsqu'on traite une solution chlorhydrique diluée de N-oxynorhydrastiméthine par un courant de SO^2 on voit la liqueur jaune se troubler en même temps qu'on constate un léger échauffement. Bientôt un abondant précipité jaune se dépose, tandis que la solution surnageante reste complètement décolorée. Il ne se forme cependant pas trace d'ion sulfate. D'autre part le précipité déposé est nettement acide au tournesol; il ne libère pas d'acide sulfurique par ébullition de ses solutions. Ce n'est donc ni le corps primitif régénéré, ni un éther sulfurique, mais bien un acide sulfamique dérivé d'une hydroxylamine.

Cependant ce précipité n'est pas homogène. Lorsqu'on essore, en effet, ces cristaux, et qu'on les traite par une solution de carbonate de sodium, la totalité ne s'y dissout pas. Il reste environ 10 0/0 d'un produit jaune orangé foncé, complètement insoluble dans les carbonates alcalins, et qu'on sépare par filtration.

La solution carbonatée, également jaune, est additionnée d'un acide dilué. L'acide sulfaminé précipite alors intégralement. On le recristallise dans l'acétone chaude.

Le *sulfaminé de la N-oxynorhydrastiméthine*, $C^{21}H^{20}O^6NSO^3H$ (schéma IV) est un corps bien cristallisé, en prismes jaunes, de réaction acide, fondant à 229°.

Analyse — Subst., 0gr,184; SO^4Ba, 0gr,0851; soit SO^3, H 0/0, 16,11. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O^6NSO^3H.2H^2O$: SO^3H 0/0, 16,25.

Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool. Un équivalent de CO^3Na^2 le neutralise exactement au tournesol et fournit un sel monosodique, jaune, très hygroscopique.

En traitant cet acide sulfamique en suspension dans l'eau, par du carbonate de baryum, on obtient une solution également jaune du sel barytique. $(C^{21}H^{20}O^6NSO^3)^2Ba$.

Analyse. — Subst., 0gr,2606 d'acide sulfamique ont donné 0gr,2922 de sel barytique, soit une augmentation de poids de 0,0316. Calculé pour $(C^{22}H^{20}O^6NSO^3)^2Ba$: 0,038.

Sels bibasiques du dérivé sulfaminé de N-oxyhydrastéine

(schéma VI).

Si on ajoute à la solution monosodique de l'acide sulfamique un second équivalent alcalin, sous forme de soude normale, et si l'on chauffe au bain-marie, la liqueur jaune se décolore peu à peu et elle ne précipite plus alors par addition d'acide. Le dérivé jaune sulfaminé s'est trouvé délactonisé au contact de l'alcali et transformé en sel disodique de l'acide sulfamique dérivé de l'hydrastéine, $C^{21}H^{21}O^5(CO^2Na)SO^3Na$.

Lorsqu'on traite de même le sel de baryum de l'acide sulfamique de la N-oxynorhydrastiméthine par l'eau de baryte à chaud on obtient également un sel barytique du diacide ; ce sel se prête à l'analyse et permet de confirmer sa constitution.

Analyse. — N-oxynorhydrastiméthine sulfaminé : 0gr,2514, traités à chaud par une solution concentrée de baryte ont donné 0gr,2361 de sel barytique, soit une augmentation de poids de 0gr,0747, soit 29,6 0/0. — Calculé pour $C^{21}H^{21}O^{7}NSO^{3}Ba$: augmentation de poids 31,1 0/0. — Sel barytique, 0gr,3261 ; $SO^{4}Ba$, 0gr,1252, soit Ba 0/0, 20,92. — Calculé pour $C^{21}H^{21}O^{7}NSO^{3}Ba$: Ba 0/0, 20,95.

Les sels disodiques ou barytiques, franchement acidulés par ClH et évaporés à siccité sont repris par l'alcool absolu pour éliminer les chlorures. On a, après filtration et évaporation de l'alcool, le diacide lui-même, sous forme d'une masse hygroscopique, très soluble dans l'alcool el l'acétone, insoluble dans l'eau et dans l'éther.

Ether sulfoné de la N-oxynorhydrastiméthine (schéma V).

Cet étber interne reste sous forme de poudre rougeâtre lors du traitement du mélange des produits bruts de la sulfonation par le carbonate de sodium. Essoré et repris par le chloroforme, il ressort, de ce solvant, cristallisé en aiguilles orangées, qu'on lave à l'acétone froide. Il fond à 218°, est insoluble dans l'eau et les carbonates alcalins, mais très soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme. La soude l'attaque rapidement à chaud et conduit au même sel disodique (VI) que l'autre dérivé sulfamique.

N-oxyhydrastéine, $C^{21}H^{23}O^{8}N$ (schéma VII).

La N-oxynorhydrastiméthine, ainsi que l'anhydro N-oxyhydrastéine, traitées par la soude à chaud, entrent finalement en solution, en se colorant fortement. En neutralisant alors exactement la liqueur par l'acide acétique, on obtient, à côté de beaucoup de matières goudronnées, de petites quantités d'un produit cristallin, blanc, soluble dans les carbonates, fondant, après cristallisation dans $CHCl^{3}$, vers 200°.

Nous avons essayé d'effectuer cette hydrolyse, de façon plus ménagée, par $CO^{3}Na^{2}$ en présence d'alcool, mais le rendement ne fut guère meilleur.

Nous sommes enfin parvenus à un très bon rendement et à un produit pur, en utilisant comme agent d'hydrolyse, une solution concentrée de baryte.

1 gramme de N-oxynorhydrastiméthine est chauffé dix minutes à l'ébullition avec 18 cc. de baryte hydratée binormale. En ayant soin d'agiter constamment, le produit entre peu à peu en solution et la liqueur prend une teinte jaunâtre. On arrête aussitôt de chauffer, on refroidit le ballon et on neutralise le plus vite possible le gros excès de baryte par addition de 9 cc. de ClH trinormal. On filtre cette solution, laissée encore légèrement alcaline, pour éli-

miner les traces de produit initial non encore hydrolysé. On acidule ensuite franchement par ClH dilué et on extrait au chloroforme le nouveau précipité formé. Après deux ou trois extractions les solutions chloroformiques, séchées sur SO^4Na^2, filtrées et concentrées laissent cristalliser la N-oxyhydrastéine, presque pure. Le rendement atteint 70 0/0 de la théorie.

La N-oxyhydrastéine, est un corps blanc, fondant à 206°, presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et les acides. Par contre elle est très soluble dans les carbonates alcalins et les alcalis dilués, d'où l'addition d'un acide la reprécipite.

La solution chloroformique de ce composé, additionné d'alcool, et traitée par un courant de SO^2, donne naissance au même acide sulfamique que celui que nous avons préparé par hydrolyse des deux sulfaminés de la N-oxynorhydrastiméthine.

Ether éthylique de N-oxyhydrastéine, $C^{23}H^{27}O^8N$.

On prépare cet éther-sel soit en partant de la N-oxynorhydrastiméthine, soit en éthérifiant directement la N-oxyhydrastéine.

On met en suspension 2 gr. de N-oxynorhydrastiméthine dans 20 cc. d'alcool absolu et on fait passer un fort courant de ClH gazeux. Le produit entre peu à peu en solution; on continue à faire passer le courant de ClH jusqu'à saturation à froid. On termine par une heure de chauffe à reflux au bain-marie. On chasse ensuite l'alcool et on décompose le résidu par CO^3Na^2. La base est extraite par le benzène. Ce solvant abandonne par évaporation des prismes fondant à 125° de formule $C^{23}H^{27}O^8N$. C'est l'éther éthylique de la N-oxyhydrastéine.

Analyse. — Subst.. 0gr,00387; CO^2, 0gr,00878; H^2O, 0gr,00215. — Subst., 0gr,0042 (Microkjeldahl) 0cc,16 de ClH, *n*/70. Trouvé : C 0/0, 61,87; H 0/0, 6,07; N 0/0, 3,14. — Calculé pour $C^{23}H^{27}O^8N$: C 0/0, 66,02; H 0/0, 6,07, N 0/0, 3,1.

Ce dérivé éthylique est peu soluble dans l'éther assez soluble dans le benzène, très soluble dans l'éther acétique. Il est alcalin à l'hélianthine et se dissout dans les acides dilués en donnant des sels qui cristallisent facilement. Le *chlorhydrate*, $C^{23}H^{27}O^8NHCl$ fond à 132°.

Comme la N-oxyhydrastéine, cet éther possède la fonction hydroxylamine libre et donne sous l'action d'un courant de SO^2 en solution benzénique un *acide sulfamique* $C^{23}H^{26}O^7NSO^3H$, très soluble dans les alcalis ou les carbonates alcalins, peu soluble dans l'alcool, d'où on le recristallise en prismes incolores fondant à 177°.

Essais de réduction de la N-oxyhydrastéine.

Lorsqu'on traite la N-oxyhydrastéine, dans les mêmes conditions que la N-oxynarcéine par le sulfate ferreux en milieu sodique, on n'obtient presque pas d'*hydrastéine* (schéma VIII).

$0^{gr},35$ de N-oxyhydrastéine furent dissous dans 9 cc. de soude trinormale et additionnés de 3 gr. de SO^4Fe. Après quelques heures d'agitation, le produit fut essoré et la solution additionnée de $2^{cc},4$ de ClH normal. Il se forme un précipité qu'on filtre. On acidule ensuite franchement et on extrait au chloroforme une masse pâteuse, soluble dans l'acétone et dans les carbonates alcalins. Ce composé réagit encore avec SO^2 pour donner un acide sulfamique et paraît être l'*alcool secondaire* correspondant à la réduction de l'énol de la N-oxyhydrastéine.

Dans les eaux-mères évaporées à consistance sirupeuse, nous avons toutefois obtenu, après alcalinisation par CO^3Na^2, et neutralisation par l'acide acétique, des traces de composé soluble dans $CHCl^3$, peu soluble dans l'acétone, et insoluble dans les carbonates. Ce corps recristallisé dans l'acétone fond à 175°, et pourrait correspondre à l'*hydrastéine* cherchée.

Résumé.

La transformation du N-oxyde d'hydrastine en anhydro N-oxyhydrastéine, parallèle à celle du N-oxyde de narcotine en anhydro-N-oxynornarcéine, passe par l'état intermédiaire, relativement stable, de N-oxynorhydrastiméthine, ce qui éclaire le mécanisme de ces transpositions.

Par hydrolyse alcaline de cette N-oxynorhydrastiméthine on obtient la N-oxyhydrastéine.

Nous avons préparé, au cours de cette étude, les sels, les éthers et les acides sulfamiques de ces différentes dialcoylhydroxylamines.

N° 52. — Sur quelques dérivés de la narcotine;

par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(22.1.1931)

Dans tous les travaux ayant trait à l'hydrastine et à la narcotine, on a jusqu'à présent surtout insisté sur leur parenté et la similitude de leurs propriétés, dont rendent d'ailleurs compte deux schémas de constitution très voisins. La narcotine, en effet, n'est autre que la Bz-I-méthoxyhydrastine.

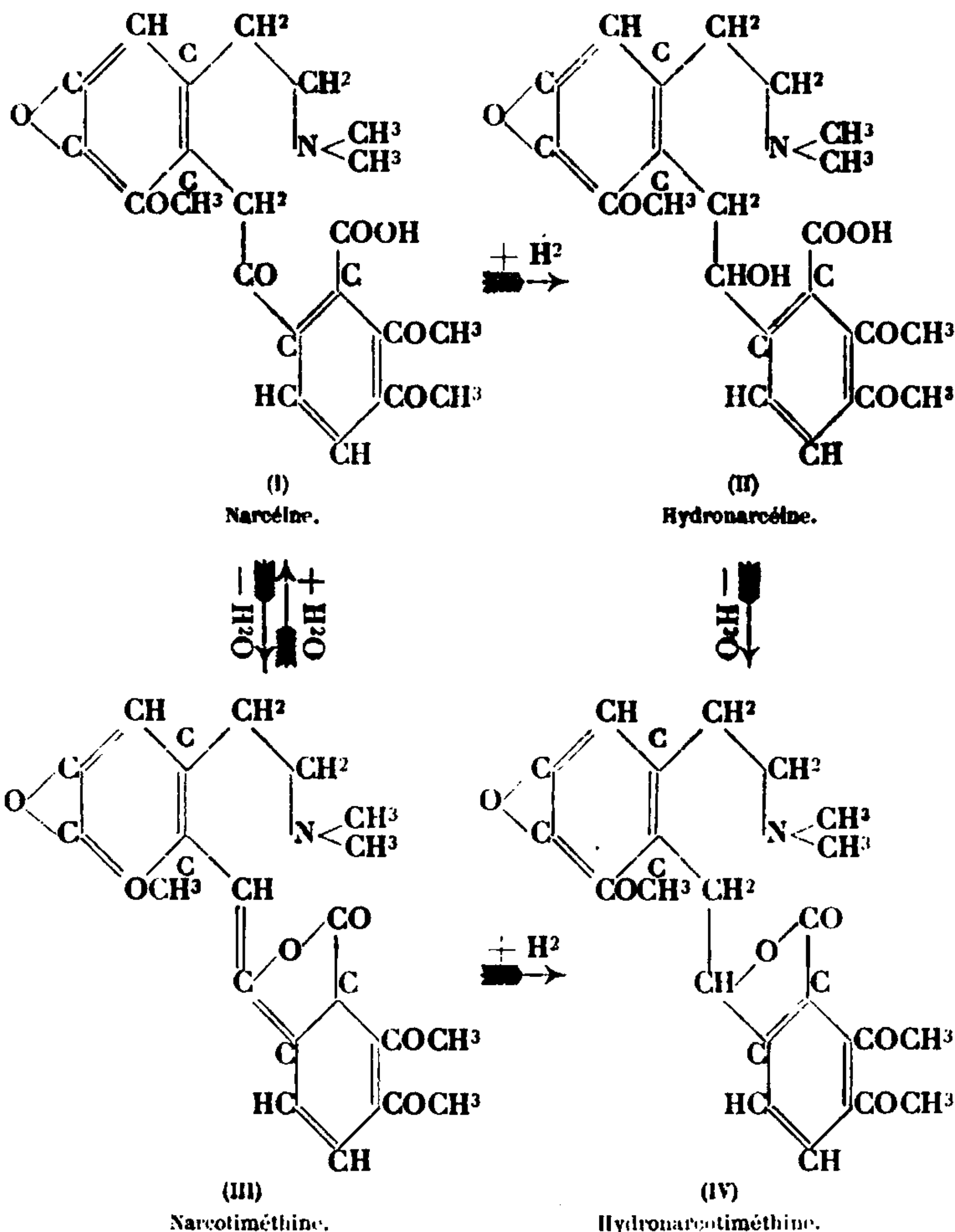
Il nous a semblé cependant que la seule différence d'un groupement OCH^3 dans le noyau benzénique de l'isoquinoléine ne suffisait peut-être pas pour expliquer toutes les divergences de comportement de ces deux bases.

Afin d'éclaircir ce problème de stéréochimie, sur lequel nous comptons revenir très prochainement, nous avons été amenés à préparer un certain nombre de dérivés nouveaux de ces alcaloïdes.

Nous nous bornerons dans cette petite note préliminaire à décrire les composés hydrés de la narcéine et de la nornarcéine, et à

étudier les produits de l'action de l'anhydride acétique sur cette dernière base.

La narcéine (I), traitée en solution aqueuse par l'amalgame de



(I) Narcéine.

(II) Hydronarcéine.

(III) Narcotiméthine.

(IV) Hydronarcotiméthine.

sodium à froid, donne, par réduction de la fonction céto-énolique en alcool secondaire, un produit de formule $C^{23}H^{27}O^{7}N$, dans lequel le carboxyle se trouve encore libre.

Lorsqu'on neutralise exactement, après réduction, la solution alcaline par ClH dilué, à froid, l'alcool-acide, l'hydronarcéine (II) précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline. Elle possède une réaction neutre au tournesol, est insoluble dans les carbonates

alcalins, mais soluble dans la soude diluée, ainsi que dans un excès d'acide. Ce produit est très instable : par simple ébullition de ses solutions aqueuses ou même, au bout d'un certain temps, à l'état cristallisé il se transforme partiellement, par perte de H^2O, en un produit nettement basique. Cette lactonisation devient intégrale lorsqu'on le chauffe en milieu acide.

On obtient ainsi les sels de l'hydronarcotiméthine (IV). On peut obtenir les mêmes produits par réduction alcaline de la narcotiméthine (*) (III) en présence d'alcool :

L'*hydronarcotiméthine* est une base forte, donnant des sels bien cristallisés, dont le *nitrate* est caractéristique, grâce à sa très faible solubilité dans l'eau.

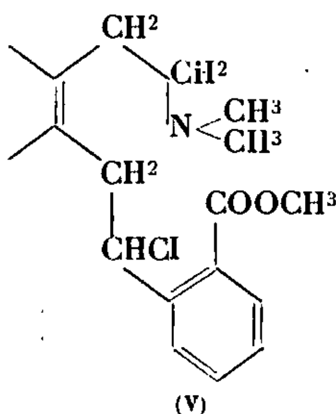
Par les alcalis à chaud, l'hydronarcotiméthine se délactonise, bien que plus lentement que la narcotiméthine, en régénérant l'hydronarcéine.

L'*hydronarcotiméthine*, traitée par l'eau oxygénée à 30 0/0, donne un *aminoxyde*, de formule $C^{23}H^{27}O^8N$, qui régénère par réduction la base initiale.

Rappelons que nous avons mis en évidence que dans les mêmes conditions la *narcotiméthine* ne donne pas d'aminoxyde, mais se délactonise et se transforme intégralement en *narcéine*.

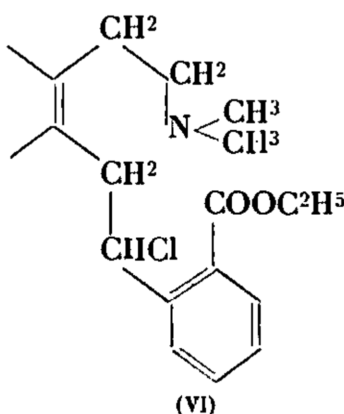
Traitée par un équivalent de CH^3I, l'*hydronarcotiméthine* fournit un *iodométhylate* $C^{23}H^{27}O^8NCH^3I$ qui, traité par la soude à chaud, libère $N(CH^3)^3$ et conduit à un acide désazoté.

L'hydronarcotiméthine, comme d'ailleurs l'hydronarcéine, peut facilement être éthérifiée en présence d'un alcool et d'un courant de ClH gazeux. Comme pour tous les acides-alcools-1.4 cette éthéri-



(V)

Chlorométhylhydronarcéine.



(VI)

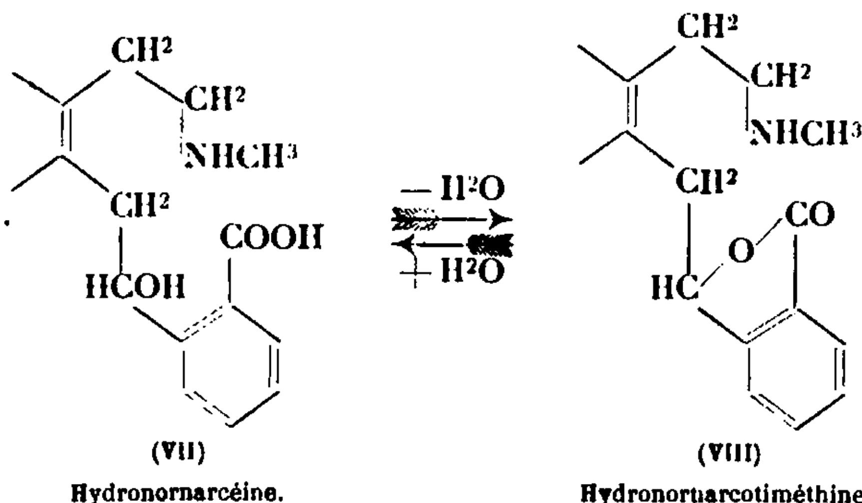
Chloroéthylhydronarcéine.

(*) Ce composé, obtenu tout d'abord par Rabe et Mc Millan comme terme intermédiaire du passage de l'iodométhylate de narcotine à la narcéine, est ordinairement dénommé dans la littérature chimique *méthylnarcotine* ou *aponarcéine*. Il nous a semblé plus correct, du point de vue de la nomenclature générale des alcaloïdes, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1929, t. **11**, p. 521, d'abandonner aussi bien la désignation impropre de *méthylnarcotine* que le terme équivoque d'*aponarcéine* et de réserver à cette base *dès* l'appellation de narcotiméthine plus conforme à sa nature.

lication du carboxyle s'accompagne d'une halogénation de la fonction alcool secondaire (1). Nous avons ainsi préparé les éthers méthylique et éthylique chlorés de l'hydronarcéine (V et VI).

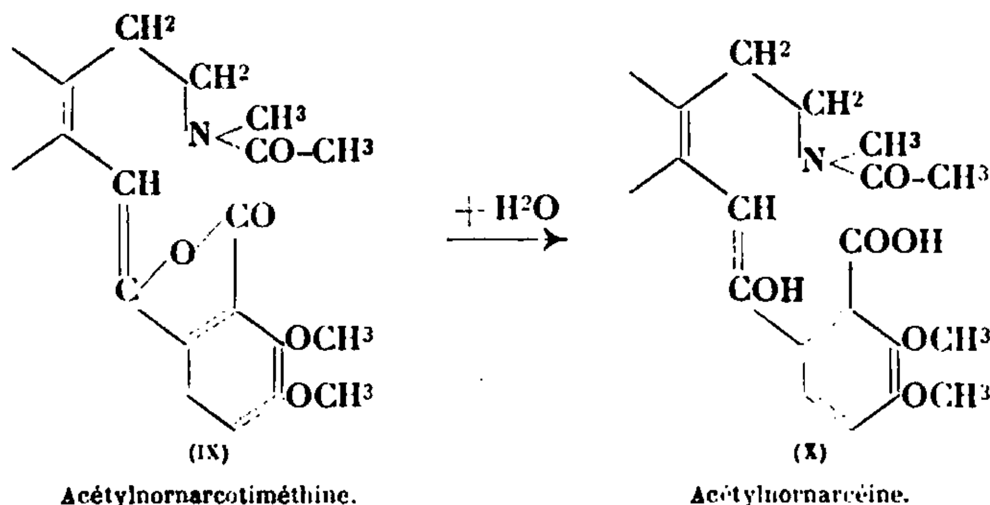
Par réduction ou saponification à l'aide du méthylate de sodium, ces éthers régénèrent la base primitive.

La nornarcéine se comporte de façon analogue et nous avons obtenu parallèlement aux dérivés narcéiniques, par réduction à l'aide de l'amalgame de sodium, un acide-alcool l'hydronornarcéine (VII) et une lactone basique, l'hydronornarcotiméthine (VIII) qui possèdent des propriétés toutes semblables à celles des dérivés de la narcéine : nitrates très peu solubles, sels bien cristallisés, formation d'éthers chlorés.



(VII) Hydronornarcéine. (VIII) Hydronornarcotiméthine.

En traitant la nornarcéine par un excès d'anhydride acétique au bain-marie, on obtient, par lactonisation de l'acide-énol, et acétylation concomitante de la base secondaire, une *acétylnornarcotiméthine* (IV) $C^{24}H^{25}O^{8}N$, qui par saponification alcaline conduit à l'acétylnornarcéine (X).



(IX) Acétylnornarcotiméthine. (X) Acétylnornarcéine.

(1) Cf. les dérivés chlorés des éthers pilocarpiques [M. et M. Polonovski, *Ibid.* (4), t. 31, p. 1185].

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réduction de la narcéine : hydronarcéine $C^{23}H^{29}O^{8}N^{-}$ (schéma II).

2 gr. de narcéine, dissous dans 5cc,5 de soude normale et 15 cc. d'eau, furent additionnés peu à peu de 40 gr. d'amalgame de sodium à 2 0/0, à froid. Au bout de 24 heures la solution fut filtrée et strictement neutralisée par ClH normal. On vit apparaître alors un volumineux précipité insoluble dans les carbonates alcalins, mais soluble dans la soude ainsi que dans les acides forts dilués. Ce composé presque insoluble dans l'éther se disssout facilement dans le chloroforme. C'est l'hydronarcéine. Elle est neutre au tournesol et fond à 154-155°.

Elle est très peu stable. Déjà à l'état sec, placée dans un dessiccateur, sur $SO^{4}H^{2}$, elle se transforme partiellement et devient alcaline. Chauffée avec l'eau, elle se lactonise rapidement en hydronarcotiméthine. Cette transformation devient totale, lorsqu'on évapore l'hydronarcéine en présence d'un acide minéral.

Réduction alcaline de la narcotiméthine et de l'iodométhylate de narcéine.

Nous avons vu que la narcotiméthine se délactonise facilement, en milieu sodique, et régénère la narcéine. Il était alors facile de prévoir que, traitée par l'amalgame de sodium, cette base conduirait au même dérivé de réduction que la narcéine. En opérant exactement comme nous venons de le décrire pour la narcéine, on obtient, en neutralisant, après réduction, la solution par un acide dilué, l'hydronarcéine (F. 155°).

Cette dernière se transforme facilement à chaud par les acides en sels du dérivé lactonisé basique, l'hydronarcotiméthine.

Le produit final est encore le même quand on traite directement l'iodométhylate de narcotine par l'amalgame de sodium. Il y a transformation préalable de la base quaternaire en base méthine, puis en narcéine et ensuite hydrogénation de celle-ci.

Nous avons ainsi traité 0gr,8 d'iodométhylate par 14 gr. d'amalgame de sodium à 2 0/0, dans 8 cc. d'alcool à 50° à chaud. La solution brunit. Après décomposition complète de l'amalgame, on décante la solution qu'on agite plusieurs fois à l'éther. La solution aqueuse est acidifiée par ClH en excès, et évaporée à siccité.

Le résidu additionné de $CO^{3}Na^{2}$ est reextrait à l'éther. Les éthers sont repris par une solution de ClH normal au dixième et le chlorhydrate obtenu évaporé à siccité. Rendement 0gr,35 (65 0/0 de la théorie),

Réduction acide de la narcotiméthine et de la narcéine.

On obtient directement l'hydronarcotiméthine, lorsque ces différentes bases sont réduites en milieu acide, par le zinc et l'acide chlorhydrique, par exemple.

L'iodométhylate de narcotine se prête mal à cette réduction acide, car il forme aussitôt un chlorozineate de chlorométhylate de narcotine, très peu soluble dans l'eau. Ce sel double se dépose en beaux cristaux fondant à 248°.

Hydronarcotiméthine, $C^{23}H^{27}O^{7}N$ (schéma IV).

Quelle que soit la base initiale dont on soit parti, narcotiméthine ou narcéine, on n'a donc comme produit final de la réduction qu'une seule base réduite, l'*hydronarcotiméthine*. Celle-ci est sirupeuse, alcaline au tournesol, soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool ou l'acétone. Elle est insoluble dans l'eau et dans les carbonates alcalins, soluble cependant à la longue dans les alcalis, surtout à chaud, par suite d'une délactonisation préalable, en hydronarcéine.

Elle est par contre très soluble dans les acides dilués et donne des sels parfaitement cristallisés.

Le *chlorhydrate d'hydronarcotiméthine* $C^{23}H^{27}O^{7}NHCl$, fond à 200-210°. Il cristallise anhydre, et ne perd pas de poids à 110°.

Analyse. — Subst., 4^{mgr},73 (Microkjeldahl), 0^{cc},77 de ClH $n/70$; subst., 4^{mgr},08 ; CO^2, 8^{mgr},89 ; H^2O, 2^{mgr},25 ; subst., 0^{gr},200 ; ClAg, 0^{gr},0598. — Trouvé : C 0/0, 59,42 ; H 0/0, 6.13 ; N 0/0, 3,2 ; ClH 0/0, 7,40. — Calculé pour $C^{23}H^{27}O^{7}NHCl$: C 0/0, 59,25 ; H 0/0, 6,02 ; N 0/0, 3 ; ClH 0/0, 7,30.

Le *nitrate d'hydronarcotiméthine*, également bien cristallisé, est extrêmement peu soluble dans l'eau froide. En ajoutant une solution de nitrate de sodium à une solution de chlorhydrate d'hydronarcotiméthine au millième, on obtient un précipité cristallin de nitrate qui se dissout à chaud et qui cristallise par refroidissement. Recristallisé dans l'alcool dilué, il fond à 196°.

Le *tartrate d'hydronarcotiméthine* ne nous a pas permis de séparer deux formes optiquement actives. Ce sel fond depuis le début jusqu'à la fin de la cristallisation à 140° et présente constamment le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide tartrique.

Le *chloroplatinate d'hydronarcotiméthine* est un sel jaune, peu soluble, qui fond à 165° ; après recristallisation dans l'alcool le point de fusion s'élève à 192°.

N-oxyde d'hydronarcotiméthine, $C^{23}H^{27}O^{8}N$.

1 gr. d'hydronarcotiméthine en solution acétonique est additionné de 0^{gr},2 de perhydrol à 30 0/0. Assez rapidement la réaction alcaline disparaît et le lendemain après évaporation spontanée de l'acétone, on obtient le N-oxyde d'hydronarcotiméthine, cristallisé dans l'alcool absolu, en prismes blancs, fondant à 153°.

Par le passage d'un courant de SO^2, cet oxyde régénère la base hydrée primitive. Il donne des sels bien cristallisés.

Iodométhylate d'hydronarcotiméthine, $C^{24}H^{30}O^{7}NI$.

On ajoute à la solution éthérée de 1 gr. d'hydronarcotiméthine 0gr,35 de $CH^{3}I$ et on abandonne le tout à froid pendant 24 heures. L'iodométhylate se dépose au fond de la fiole sous forme d'un sirop épais qui finit par durcir. Par trituration avec de l'acétone froid, il se transforme en cristaux blancs, fusibles à 233-234° solubles dans dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, moyennement solubles dans l'alcool. Chauffée avec une solution concentrée de soude caustique, l'iodométhylate se dégrade lentement en dégageant de la triméthylamine.

Anile de l'hydronarcotiméthine.

0gr,5 de chlorhydrate d'hydronarcotiméthine furent chauffés à l'ébullition avec 0cc,5 d'aniline pendant 40 minutes à reflux. Le mélange final fut versé dans 25 cc. d'eau et l'excès d'aniline chassé par un courant de vapeur d'eau. Après alcalinisation par l'ammoniaque, on extrait au chloroforme l'*anile* qui se présente sous forme grumeleuse, brune, de réaction neutre au tournesol. Nous n'avons pu l'obtenir dans un état de pureté suffisant pour en donner les constantes physiques.

Ether méthylique de la chlorhydronarcéine (schéma V).

3gr,83 d'hydronarcéine dissous dans 30 cc. d'alcool méthylique absolu furent traités pendant trois quarts d'heure au bain-marie par un courant de ClH gazeux anhydre. La même opération fut répétée encore pendant trois quarts d'heure à froid. La solution chlorhydrique fut ensuite évaporée à siccité, et le résidu repris par un peu d'eau, puis alcalinisée par un excès de $CO^{3}Na^{2}$. Par extraction à l'éther, on obtient uue huile basique, peu colorée, que nous avons transformée en chlorhydrate. Ce dernier recristallisé dans l'alcool fond à 197°.

Ether éthylique de la chlorohydronarcéine (schéma VI),

2gr,85 d'hydronarcéine furent traités dans les mêmes conditions au sein de 30 cc. d'alcool éthylique. Nous avons obtenu 2 gr. de chlorhydrate fondant à 199-200°.

Analyse. — Subst., 0gr,5037 (en solution dans l'acide nitrique centinormal précipité par léger excès de nitrate d'argent) ClAg, 0gr,136; subst., 0gr,3066 (Carius) ClAg 0gr,1659. — Trouvé : Cl ionisé 0/0, 6,625; Cl total 0/0, 13,35. — Calculé pour $C^{25}H^{32}O^{7}NClHCl$: Cl ionisé 0/0, 6,695; Cl total 0/0, 13,39.

Les chlorhydrates de ces éthers chlorés, réduits par le zinc en milieu chlorhydrique ne conduisent pas aux éthers déchlorés, mais fournissent uniquement le chlorozincate d'hydronarcotimé-

thine d'où l'on régénère la base elle-même par décomposition alcaline.

Il en est de même lorsqu'on traite ces chlorhydrates par une solution alcoolique semi-normale de méthylate ou d'éthylate de sodium. On retrouve seulement l'hydronarcotiméthine primitive.

Acétylation de la nornarcéine : acétylnornarcotiméthine (schéma X).

Lorsqu'on traite la nornarcéine par l'anhydride acétique (par cinq parties de $(CH^3CO)^2O$, à reflux pendant trois heures au bain-marie), on a, après élimination de l'anhydride en excès, une masse sirupeuse que l'on décompose par le carbonate de sodium et qu'on extrait au chloroforme.

Celui-ci abandonne un corps neutre qu'on cristallise dans l'alcool absolu. Il fond à 120°. Ce composé, insoluble dans les carbonates alcalins et dans les alcalis dilués à froid ne possède donc plus de carboxyle libre. La relactonisation s'est effectuée comme dans le cas de la narcéine. Mais de plus, ici, la fonction amine secondaire s'est trouvée acétylée au cours de l'opération.

Analyse. — Subst., $4^{mgr},44$ (Microkjeldahl), $0^{cc},70$ ClH $n/70$; subst., $4^{mgr},59$; CO^2, $10^{mgr},625$; H^2O, $2^{mgr},265$. — Trouvé : C 0/0, 63,13; H 0/0, 5,4 ; N 0/0, 3.15. — Calculé pour $C^{24}H^{20}O^8N$: C 0/0, 63,37; H 0/0, 5,6; N 0/0, 3,07.

Ce composé acétylé se dissout cependant à la longue dans la soude normale à chaud. $0^{gr},2$ d'acétylnornarcotiméthine traité quelques heures au B.-M. par 2 cm^3 de soude normale entrent totalement en solution. Après addition de 2 cc. de ClH normal il se forme un précipité que l'on essore. Repris par l'alcool absolu, il ne cristallise pas spontanément, mais on l'obtient cristallisé si on emploie un mélange d'alcool absolu et d'un peu d'éther. Il se présente sous forme de prismes incolores, fondant à 130°, acides au tournesol. C'est l'*acétylnornarcéine* (schéma X), insoluble dans les carbonates alcalins, mais soluble dans la soude.

Réduction de la nornarcéine : hydronornarcéine (schéma VII) et *hydronornarcotiméthine* (schéma VIII).

$0^{gr},5$ de nornarcéine mis en solution dans l'eau par addition de $1^{cc},5$ de soude normale sont réduits par 10 gr. d'amalgame de Na à 2 0/0, qu'on ajoute par petites portions. Lorsqu'on neutralise exactement la solution réduite par l'acide acétique, l'hydronornarcéine précipite : cristaux blancs fondant à 172°, neutres à l'hélianthine, insolubles dans l'eau et les carbonates. En chauffant l'hydronornarcéine avec ClH, on obtient le chlorhydrate d'hydronornarcotiméthine, qui, après recristallisation dans l'alcool-acétone, fond à 176°. La base elle-même, très alcaline, est sirupeuse. Elle est très soluble dans l'éther et tous les solvants organiques.

Résumé.

La narcotiméthine et la narcéine donnent par réduction alcaline, les mêmes produits hydrés, l'hydronarcéine, acide-alcool secondaire, et sa lactone, l'hydronarcotiméthine.

Nous avons préparé les principaux sels, le N-oxyde, l'iodométhylate, les éthers chlorés et le dérivé amile de cette hydronarcotiméthine.

La nornarcéine conduit également par réduction à une hydronornarcéine et à sa lactone, l'hydronornarcotiméthine. Par action de l'anhydride acétique la nornarcéine fournit un dérivé acétylé de la nornarcotiméthine.

N° 53. — Ethers phosphoriques du diphényl-2.4-naphtol-1. — Un nouveau cas de dimorphisme; par A. FRANSSEN.

(22.1.1931.)

En vue de recherches nouvelles, nous avons essayé de préparer le diphényl-2.4-chlor-1-naphtalène en soumettant à l'action du pentachlorure de phosphore le diphényl-2.4-naphtol-1, que nous avions obtenu précédemment (1).

Si le pentachlorure de phosphore peut être considéré comme susceptible de produire d'une façon générale, aussi bien dans la série aliphatique que dans la série aromatique, la substitution des groupes -OH par Cl, on sait, cependant, que son action est loin d'avoir la simplicité qui nous apparaît dans l'équation :



$$R.OH + Cl^5P = R.Cl + POCl^3 + ClH.$$

Nous plaçant spécialement sur le terrain des phénols et négligeant les réactions de substitution directe d'atomes H par Cl, qui peuvent accessoirement se produire par suite de dissociation de Cl^5P en Cl^3P et Cl^2, nous pouvons résumer comme suit l'activité du pentachlorure de phosphore.

1° Le groupe OH phénolique peut être remplacé par Cl.

2° Les phénols peuvent être transformés en éthers-phosphoriques.

3° Il peut se former un éther-oxyde, par simple déshydratation.

Plusieurs auteurs ont contribué à mettre en lumière cette triple réaction. Nous citerons spécialement Schaeffer (2), Rimarenko (3), Oehler (4), Anschütz et Emery (5), Antenrieth et Geyer (6), Berger (7).

(1) *Bull. Soc. chim.* (4) 1925, t. 37, p. 902.
(2) Schaeffer, *Ann.*, 1869, t. 152, p. 289.
(3) Rimarenko, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 663.
(4) Oehler, *D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 312.
(5) Anschütz et Emery, *Ann.*, 1889, t. 253, p. 120.
(6) Antenrieth et Geyer, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 146.
(7) Berger, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 35, p. 20.

D'après les travaux de Schaeffer, Rimarenko et Oebler (*loc. cit.*), les naphtols, chauffés avec Cl^5P à une température relativement basse, donnent surtout naissance aux éthers phosphoriques correspondants; par contre, une témpérature de réaction plus élevée favoriserait la production des chlor.-naphtalènes correspondants.

Les expériences d'Anschütz et Emery et surtout celles de Antenrieth et Geyer (*loc. cit.*) amènent ces auteurs à la conclusion suivante, qui interprète aussi les résultats obtenus par les auteurs précédents : « Cl^5P transforme d'abord et d'une façon générale, les phénols, par élimination de ClH, en combinaisons répondant aux formules générales : $(RO)PCl^4$ $(RO)^2PCl^3$ ou $(RO)^3PCl^2$. C'est de la stabilité de ces composés que dépend, ensuite, l'obtention d'éthers phosphoriques ou de dérivés halogénés d'hydrocarbures.

Si la réaction est conduite à une température suffisamment élevée, ces combinaisons intermédiaires se décomposent en produisant des dérivés halogénés d'hydrocarbures; si, par contre, cette température n'est pas atteinte, les mêmes combinaisons subissent finalement par l'action de l'eau, qui intervient habituellement à la fin de la réaction, une décomposition, qui les transforme en ClH et éthers phosphoriques neutres ou acides. »

En 1906, Berger (*loc. cit.*), en étudiant l'action de Cl^5P sur le β-naphtol arrive à des résultats qu'il est bien difficile de mettre d'accord avec ceux de Schaeffer (*loc. cit.*). A la température du bain-marie, il obtient, avec des quantités équimoléculaires de β-naphtol et de Cl^5P, l'oxyde de β-naphtyle avec un rendement presque théorique.

En travaillant à une température supérieure à 185° et avec un léger excès de Cl^5P, l'éther-oxyde constitue encore la majeure partie du produit de réaction; il se forme, en outre, du β-chlor-naphtalène (rendement maximum 30 0/0), une petite quantité de di-chlor-naphtalènes isomères et très peu de phosphate dinaphtylique.

Ces résultats paraissent indiquer, qu'il existe une différence marquée entre la façon dont se comporte à l'égard de Cl^5P le β-naphtol et celle dont se comporte à l'égard du même réactif l'α-naphtol, dont l'oxyde correspondant ne semble pas avoir été obtenu par l'action de Cl^5P, d'après les données de la littérature.

Cette remarque n'est pas sans intérêt, car il est à noter que notre diphénylnaphtol ne se comporte pas à l'égard de Cl^5P comme le β-naphtol (d'après Berger) mais bieu plutôt comme l'α-naphtol (d'après Schaeffer) et nous pouvons voir dans ce fait une confirmation de la structure, que nous avons assignée à notre composé, sur d'autres indications.

De la réaction du diphényl-2.4-naphtol-1 avec le pentachlorure de phosphore, nous n'avons pu isoler, ni l'éther-oxyde correspondant, ni le diphényl-2.4-chlor-1-napbtalène. Par contre, dans les conditions décrites plus loin, nous avons obtenu presqu'exclusivement la transformation en éthers-phosphoriques, ce qui nous a permis d'isoler à l'état pur le phosphate tri-diphénylnaphtylique : $(C^{22}H^{15}O)^3P=O$. La saponification de cet éther phosphorique neutre

avec la potasse alcoolique nous a donné l'éther acide, le phosphate di-diphénylnaphtylique : $(C^{22}H^{15}O)^2(OH)P=O$.

Notons enfin, que l'éther phosphorique neutre nous a révélé un nouveau cas de dimorphisme, dont les caractéristiques se trouvent exposées dans la suite.

Partie expérimentale.

I. *Réaction du diphényl-2.4-naphtol-1 avec Cl^5P.*

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant communiquant avec une cheminée d'évacuation par l'intermédiaire d'un tube à ponce sulfurique, une solution obtenue en dissolvant, à chaud, 17gr,25 de diphényl-2.4-naphtol-1 dans 500 cc. de tétrachlorure de carbone est, après refroidissement, additionnée de 40 à 45 gr. de pentachlorure de phosphore.

Le ballon est chauffé au bain-marie et après peu de temps, un produit incolore et floconneux apparaît dans la solution; on constate, d'autre part, un dégagement abondant de ClH.

Nous avons continué à chauffer dans les mêmes conditions pendant 7 à 8 heures, sans voir se modifier encore l'aspect du produit de réaction. Celui-ci est, ensuite, versé dans 1 l. d'eau froide. Après quelque temps de repos, les deux couches sont séparées; la couche aqueuse acide est encore extraite avec CCl^4 et l'extrait total est finalement lavé à l'eau jusqu'à disparition de réaction acide. La solution ainsi obtenue, séchée sur Cl^2Ca, filtrée et évaporée, laisse un résidu brunâtre et sirupeux.

Ce résidu est chauffé pendant quelque temps avec 500 cc. d'alcool à l'ébullition au reflux. Il apparaît ainsi un produit incolore et grenu insoluble (A) tandis qu'une partie du produit de réaction se dissout dans l'alcool en donnant une solution jaune, que nous avons, après refroidissement, séparée par filtration (B).

A. *Produit non dissous par l'alcool* (*12 gr.*). — Ce produit se dissout presqu'intégralement dans le benzène. Après élimination, par filtration, d'une trace de résidu, nous avons concentré la solution benzénique, ce qui nous a donné 3 jets successifs identiques d'un produit fondant peu nettement entre 120 et 130°.

L'ensemble de ces 3 jets (11gr,05) a été purifié ensuite par dissolution dans 250 cc. CCl^4 chaud, addition à la solution obtenue de 500 cc. alcool absolu, concentration aux 2/3 environ de la solution obtenue, refroidissement et repos prolongé.

Après ce traitement, qui amène la recristallisation de la majeure partie du produit (10gr,75 sur 11gr,05 traités), on est surpris de constater une forte élévation du point de fusion (197°).

Nous avons répété le même traitement de purification pour arriver finalement au point de fusion constant : 198°-199° (8).

(8) Les P. F. indiqués ont été déterminés à l'aide de thermomètres à échelle réduite d'Anschütz.

Une partie du produit pur ainsi obtenu a été encore recristallisée dans le benzène et nous avons pu constater ainsi que le produit présente un second point de fusion : cristallisé dans le benzène il fond (peu nettement) vers 130°.

Un examen minutieux de ce cas de dimorphisme nous a permis de faire les observations suivantes :

1° L'analyse, dont les résultats sont indiqués plus loin, révèle, pour les deux variétés, une composition identique. Il s'agit bien de deux formes différentes d'un seul et même produit, qui est le phosphate tri-diphénylnaphtylique.

2° Le point de fusion de l'une et l'autre des deux variétés n'a pas été trouvé modifié après un repos prolongé à la température du laboratoire ni après un séjour de quelques heures dans une étuve chauffée vers 85°.

3° Si, par contre, on met la variété obtenue dans le benzène (P. F. 130°) en suspension dans l'alcool bouillant, dissolvant dans lequel la substance est presqu'insoluble, on obtient rapidement l'autre variété (P. F. 198-199°).

4° On constate une transformation inverse, si on chauffe les deux variétés à une température de quelques degrés supérieure au P. F. de la variété obtenue par cristallisation du mélange de CCl^4 et d'alcool absolu. En reprenant, après refroidissement, le P. F. des deux échantillons, resolidifiés, l'un et l'autre, en une masse vitreuse, on constate qu'ils fondent tous les deux à peu près à la même température, qui est le P. F. de la variété obtenue dans le benzène (130°).

5° L'étude cristallographique du produit paraissait intéressante mais n'a pu être faite ; les deux variétés, cristallisées dans les meilleures conditions pour l'obtention de cristaux convenables, se présentent, au microscope, sous forme de petits agrégats de cristaux mal formés et très petits, ne permettant aucune détermination.

6° Nous avons fait deux déterminations de grandeur moléculaire. La première a été effectuée sur la variété de P. F. 130° par cryoscopie dans le benzène; elle nous a fourni une valeur trop faible (les 2/3 environ de la formule brute). Nous ne nous expliquons pas ce résultat.

La seconde détermination a été effectuée sur la variété de P. F. 198°-199° par la méthode au camphre de Rast ; cette détermination donne une valeur, qui concorde assez bien avec la grandeur moléculaire du phosphate tri-diphénylnaphtylique.

Analyses. — Une recherche qualitative révèle que le produit ne contient pas d'halogène mais renferme du phosphore.

Pour ce qui concerne le dosage du phosphore, nous avons suivi la méthode de Marie (9), dans laquelle on utilise pour l'attaque de la substance l'acide nitrique et le permanganate de potassium. Des essais comparatifs nous ont, en effet, montré que cette méthode est plus pratique que les procédés, qui comportent la fusion de la substance avec du carbonate et du peroxyde de sodium.

(9) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 44.

Résultats :

(*a*) *Variété obtenue par cristallisation dans le benzène.*

Substance : 0gr,2262 ; H^2O, 0gr,1040 ; CO^2, 0gr,7034 ; H 0/0, 5,11 ; C 0/0, 84,80.

Substance : 0gr,2345 ; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,0268 ; P 0/0, 3,19.

(*b*) *Variété obtenue par cristallisation de* CCl^4 *additionné d'alcool.*

Substance : 0gr,1804 ; H^2O, 0gr,0840 ; CO^2, 0gr,5598 ; H 0/0, 5,17 ; C 0/0, 84,63.

Substance : 0gr,2322 ; $P^2O^7Mg^2$, 0,0260 ; P 0/0, 3,12.

Teneurs calculées pour $C^{66}H^{45}PO^4$ (phosphate tri-diphénylnaphtylique) : C 0/0, 84,94 ; H 0/0, 4,86 ; P 0/0, 3,33.

Détermination de la grandeur moléculaire.

a) *Cryoscopie dans le benzène :*

Benzène....................	19gr,30
Substance (Variété P. F. 130°) ..	0gr,2930
Abaissement du P. C.....	0°12
Constante du benzène..........	50°

$$\text{P. M.} = \frac{50 \times 0.2930 \times 100}{0.12 \times 19.30} = 632$$

b) *Méthode au camphre de Rast :*

Camphre...................	0gr,4120
Substance (Variété P. F. 198–199°).	0gr,0270
Abaissement du P. C......... ...	8°
Constante du camphre..........	400°

$$\text{P. M.} = \frac{400 \times 0.0270 \times 100}{3 \times 0.4120} = 874$$

P. M. calculé pour phosphate tri-diphénylnaphtylique *932*.

Le phosphate tri-diphénylnaphtylique est, sous ses deux formes, soluble dans le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, peu soluble dans l'éther, difficilement soluble à froid et même assez peu soluble à chaud dans l'acide acétique, presqu'insoluble, même à chaud, dans l'alcool et l'éther de pétrole et, enfin, insoluble dans l'eau.

Il est à noter qu'une détermination rigoureuse des coefficients de solubilité et des vitesses de dissolution révélerait vraisemblablement certaines différences entre les deux variétés du produit.

B) *Produit dissous par l'alcool.* — La solution alcoolique jaune-rouge séparée du phosphate tri-diphénylnaphtylique donne par évaporation à sec 6 gr. environ d'un résidu brun et sirupeux. Nous

avons cherché vainement, par des essais de cristallisation dans la plupart des dissolvants usuels, à isoler de ce résidu un produit défini.

Nous avons finalement fait l'essai suivant, qui montre que le résidu en question est, en majeure partie, un mélange impur d'éthers phosphoriques acides avec, peut être, du diphénylnaphtol non transformé et qu'il ne peut contenir que des traces de diphényl-2.4-chlor-1-naphtalène et d'oxyde de diphényl-2.4-naphtyle.

Le résidu est dissous dans 50 cc. d'alcool chaud. La solution est additionnée d'une solution de 2 gr. KOH dans 5 cc. d'eau et chauffée au bain-marie pendant quelques minutes. En diluant ensuite avec 125 cc. d'eau on n'obtient la précipitation que de 0gr,3 environ d'un produit jaune et une nouvelle dilution avec 200 cc. d'eau ne donne plus qu'un trouble insignifiant dans le filtrat.

La majeure partie du produit reste donc dissoute dans la solution alcaline et doit, dès lors, être constituée de produits à fonction acide. Par acidulation de la solution avec ClH, il se forme un précipité jaune collant, qui, repris dans le benzène, refournit le produit sirupeux initial.

La petite quantité de 0gr,3 de produit jaune précipité par dilution de la solution alcaline donne, par combustion sur la toile de cuivre oxydée, la coloration caractéristique des halogènes.

La quantité de produit obtenue étant trop réduite et manifestement très impure, nons avons dû renoncer à l'examiner de plus près.

II. *Saponification du phosphate tri-diphénylnaphtylique.*

Cette saponification nous a permis d'isoler, à côté d'une certaine quantité de diphényl-2.4-naphtol-1 régénéré, l'éther phosphorique acide : le phosphate di-diphénylnaphtylique. La structure du produit phosphoré précédent est, par le fait même, bien démontrée.

Une suspension de 0gr,93 de phosphate tri-diphénylnaphtylique dans 40 cc. d'alcool additionnés d'une solution de 2 gr. KOH dans 5 cc. d'eau est chauffée à l'ébullition au reflux. Après 1 heure, on obtient une solution presque limpide.

Voulant produire une saponification totale, nous avons continué à chauffer, dans les mêmes conditions, pendant 3 à 4 h. après avoir ajouté encore une solution de 1 gr. KOH dans 10 cc. d'eau.

La solution légèrement colorée et presque limpide est, après refroidissement, diluée avec 50 cc. d'eau, ce qui ne produit aucune précipitation immédiate. Après une dilution nouvelle avec 100 cc. d'eau, il se forme bientôt un précipité floconneux et presqu'incolore, que nous avons, après quelque temps, recueilli sur filtre et essoré (A).

Le filtrat jaune, dilué encore avec 100 cc. d'eau, ne donne plus de précipitation nouvelle. Après acidulation avec ClH dilué, il se sépare un produit, qui, par repos du jour au lendemain, vient former, au fond du vase, un dépôt jaune et grenu. Ce second produit a été également recueilli sur filtre, lavé et essoré (B).

Dans le dernier filtrat, nous avons, après forte concentration,

recherché l'acide phosphorique. Nous n'avons obtenu, avec la liqueur molybdique, qu'un faible trouble de phospho-molybdate ammonique, ce qui montre que la saponification n'est pas complète.

A) *Identification du produit précipité par dilution de la solution alcoolique-alcaline.* — Nous avons dissous ce produit dans quelques cc. d'alcool et dilué la solution obtenue avec de l'eau jusqu'à apparition d'un trouble.

Nous avons ensuite ajouté lentement et en agitant 70 cc. ClH 1/2 *n*. Le produit précipité sous forme de flocons blancs a été recueilli sur filtre, essoré et séché puis recristallisé plusieurs fois de l'alcool jusqu'à point de fusion constant.

Le point de fusion du produit pur ainsi obtenu est 220-221°.

Il cristallise de l'alcool sous forme de petits points blancs, qui apparaissent, au microscope, comme des agrégats de très petites aiguilles enchevêtrées.

L'analyse et les propriétés acides, que le traitement précédent met en évidence, montrent que le nouveau produit n'est autre que le phosphate di-diphénylnaphtylique, provenant d'une saponification partielle de l'éther phosphorique neutre.

Dosage du phosphore.

Substance : 0gr,1548 ; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,0252 ; P 0/0, 4,54.

Calculé pour $C^{44}H^{31}PO^4$ (phosphate di-diphénylnaphtylique) P 0/0, 4,74.

Le produit se dissout difficilement à froid mais mieux à chaud dans l'alcool et le benzène. Il est, d'autre part, difficilement soluble à froid et même à chaud dans l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et dans l'acide acétique.

Notons enfin, qu'il se dissout lentement dans l'alcool additionné de potasse concentrée et qu'une dilution pas trop forte avec de l'eau ne le précipite plus.

B) *Identification du produit précipité, en second lieu, par acidulation.* — Ce produit a été d'abord purifié par cristallisation dans le tétrachlorure de carbone et enfin dissous, au bain-marie, dans de l'acide acétique dilué (2 vol. acide acétique et 1 vol. d'eau). Par refroidissement, nous avons finalement obtenu un produit bien cristallisé en aiguilles presqu'incolores fondant à 143°.

Ce point de fusion, l'examen microscopique des cristaux et toutes les propriétés du produit indiquent, qu'il s'agit du diphényl-2.4-naphtol-1 régénéré par la saponification partielle du phosphate tri-diphénylnaphtylique.

En terminant, il nous est agréable de remercier encore une fois M. le Professeur Colson pour l'intérêt et la bienveillance, qu'il n'a cessé de nous témoigner.

(Université de Liége, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 54. — Recherches sur les phospho et les silicotungstates (1); par M. et Mme Ernest KAHANE.

26.1.1931.

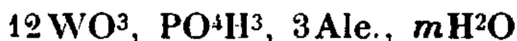
L'analyse quantitative d'un mélange de deux alcaloïdes voisins est quelquefois un problème difficile à résoudre. L'analogie des propriétés physiques et chimiques rend souvent malaisée la séparation des deux corps, et partant leur dosage.

A priori, le problème du dosage, sinon celui de la séparation, paraît pouvoir être résolu par une méthode se rapprochant de la méthode indirecte de dosage du potassium et du sodium, c'est-à-dire exploitant la différence de poids moléculaire des deux alcaloïdes considérés.

Nous avons pensé pouvoir analyser les mélanges d'acétylcholine et de choline, ou plus exactement déterminer l'indice de décomposition des préparations d'acétylcholine, en appliquant ce principe et en utilisant soit la précipitation phosphotungstique, soit la précipitation silicotungstique. En pesant le sel précipité sec, puis le résidu après incinération, on obtient deux chiffres dont il est théoriquement possible de tirer aisément le poids de chacune des deux bases mises en œuvre.

La précision d'une pareille opération est évidemment subordonnée à la parfaite constance des pertes que subissent à la calcination les phospho ou les silicotungstates des bases pures.

Or, la littérature nous apprend que si les formules fondamentales de ces tungstates complexes sont :


$$12WO^3, PO^4H^3, 3Ale., mH^2O$$

$$12WO^3, SiO^2, 2H^2O, 4Aie., nH^2O$$

de nombreux alcaloïdes forment exception (2) et donnent des sels où le rapport stœchiométrique de la base et de l'acide varie considérablement suivant les conditions de formation. Le degré d'hydratation est, lui aussi, sujet à variations.

Il était indispensable de nous assurer s'il en était également ainsi pour la choline et l'acétylcholine et si une perte constante à l'incinération ne pouvait être obtenue qu'au prix d'une précipitation effectuée dans des conditions étroitement déterminées. En dehors du désavantage d'imposer l'emploi de coefficients empiriques, la

(1) En collaboration avec MM. L. Lematte et G. Boinot, nous avons communiqué à l'Académie des Sciences une note concernant la partie expérimentale de ce travail, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 1130.

(2) H. Ribaut, *Bull. Sc. Pharm.*, 1910, t. **17**, p. 634-639. A. Heiduschka et L. Wolf, *Schweiz. Apoth. Zt.*, t. **58**, 1920, p. 213-218, 229-233; E. Stuber et B. Kljatschkina, *Arch. d. Pharm.* t. **266**, 1928, p. 33-38; B. Kljatschkina et M. Strugadski, *Arch. d. Pharm.*, t. **267**, 1929, p. 177-192.

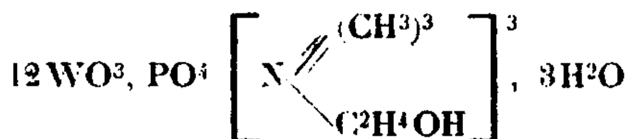
possibilité de pareilles variations eut singulièremenl restreint le domaine d'application de la méthode analytique envisagée.

Le seul document que nous ayions trouvé concernant la composition des corps qui nous intéressaient était assez encourageant. C'est un travail de Drummond (3) assignant au phosphotungstate de choline la formule suivante :



$$(C^5H^{15}O^2N)^3PO^4H^3,\ 12\,WO^3$$

La notation dualistique, acceptable lorsqu'il s'agit de sels de bases ternaires, comme le sont la plupart des alcaloïdes, ne l'est plus lorsqu'il s'agit d'un hydrate d'ammonium quaternaire comme la choline. Elle peut conduire à des erreurs (4) et nous préférons traduire la formule de Drummond de la façon suivante :



$$12\,WO^3,\ PO^4\left[N\begin{matrix}\equiv (CH^3)^3\\ -C^2H^4OH\end{matrix}\right]^3,\ 3H^2O$$

On met ainsi eu évidence 3 molécules d'eau de cristallisation dont l'existence paraît difficile à concilier avec l'absence, signalée par Drummond lui-même, d'une perte de poids après dessiccation énergique.

Nous avons expérimentalement contrôlé l'exactitude de cette formule qui s'est révélée incorrecte et nous avons étendu notre étude à un certain nombre de sels d'ammonium quaternaire, parmi lesquels figurent : le chlorure de choline, le chlorure d'acétylcholine, le bromure d'α-méthylcholine, le bromure d'α-méthylacétylcholine, le bromure de bromocholine, le chlorhydrate de bétaïne, le chlorure de l'éthylester de la bétaïne et le chlorure de triméthylallylammonium. Nous avons également étudié quelques bases ternaires : triméthylamine, triéthanolamine et hexaméthylènetétramine.

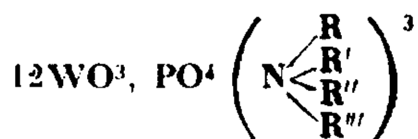
Nous avons préparé les phospho et les silicotungstates de ces corps par précipitation de leur solution aqueuse au moyen de solutions à 10 0/0 d'acides phosphotungstiqne et silicotungstique. Dans certains cas, il est indispensable d'ajouter 2 à 5 0/0 d'acide chlorhydrique et de maintenir la liqueur au bain-marie pour assurer une bonne décantation. Le précipité, lavé plusieurs fois par décantations, est essoré et séché à l'air libre.

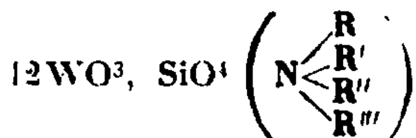
Les corps ainsi obtenus sont anhydres. Ils ne subissent qu'une

(3) J. C. Drummond, *Biochem. Journ.*, t. 12, 1918, p. 5-24.

(4) Nous soulignons à cette occasion une anomalie de nomenclature qui a une part de responsabilité dans de pareilles erreurs. C'est celle qui refuse un nom spécial aux sels formés par l'union, sans élimination d'eau, d'un acide oxygéné et d'une base non oxydrylée. Pour les oxacides, on ne peut pas traduire l'utile distinguo que l'on établit entre les chlorures et les chlorhydrates... Il est vrai que cette distinction n'est pas toujours observée, puisqu'on parle souvent du *chlorhydrate de choline.*

perte de poids insignifiante à l'étuve à 110° et leur résidu après incinération présente un poids qui concorde, d'une façon très précise, avec celui que l'on calcule d'après les formules générales suivantes, attribuées aux phospho et aux silicotungstates étudiés (5).





Nous renonçons délibérément à écrire les sels de l'acide silicotungstique, comme Bertrand (6) l'a fait à la suite de Wyrouboff (7):



Même lorsque nous employons la notation dualistique, et sans préjuger en aucune façon de la structure de cet acide, nous n'hésitons pas à expliciter l'acide silicotungstique dérivé de l'acide orthosilicique.



La composition de ces corps reste invariable, quelles que soient les conditions de précipitation. Dans le cas de la choline que nous avons particulièrement approfondi, nous avons constaté que le résidu après incinération reste rigoureusement constant pour des produits obtenus dans les circonstances les plus diverses. Nous avons effectué la précipitation en milieu neutre, faiblement ou fortement acide, en liqueur diluée ou concentrée, à froid ou à chaud, en présence d'excès de choline ou d'excès de réactif, en présence de diverses substances inertes : glucose, glycérine, alcool, acétate de sodium, chlorure de sodium, (voir tableaux I et II).

D'une façon générale, nous nous sommes bornés à déterminer la perte à l'étuve, puis à la calcination, des substances étudiées. L'accord du calcul et de l'expérience s'est révélé satisfaisant au point que nous avons jugé inutile de soumettre ces corps à une analyse complète (voir tableaux III et IV).

Le rapport stœchiométrique de la base et de l'acide étant rigoureusement constant et bien déterminé, notre objectif pouvait être atteint. Nous avons donc étudié, en collaboration avec MM. Lematte et Boinot, une technique qui permet de déterminer le taux de

(5) Dans les cas des sels des bases ternaires, $R''' = H$.
(6) G. Bertrand, *C. R.*, 1899, t. 128, p. 742 ; G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. 21, p. 434-439.
(7) G. Wyrouboff. *Bull. Soc. Fr. Min.*, t. 19, 1896, p. 219-354.

décomposition d'un échantillon d'un sel d'acétylcholine. Cette technique consiste essentiellement dans la précipitation du mélange des phosphotungstates (ou des silicotungstates) des deux bases et dans la pesée du précipité sec puis du résidu après incinération de ce précipité. Un calcul simple ou la lecture d'un graphique donne immédiatement le résultat cherché (8).

Nous avons eu l'occasion d'utiliser la précipitation des phospho et des silicotungstates des bases organiques pour des fins analytiques que l'on peut grouper sous les cinq rubriques suivantes :

1° *Dosage d'une base.* — La faible solubilité des phospho et des silicotungstates de la plupart des alcaloïdes permet d'effectuer un bon dosage gravimétrique, par pesée du sel séché ou du résidu d'incinération (9). Nous avons ainsi dosé la choline et l'acétylcholine, avec une approximation de 2 à 3 0/0 par défaut.

2° *Identification d'une base.* — La détermination du rapport entre le poids du sel sec provenant d'une base inconnue et le poids du résidu après incinération, permet d'identifier la base, par son poids moléculaire, avec une bonne approximation.

Un exemple frappant de la précision à laquelle on peut atteindre dans une pareille détermination est le suivant :

Au cours des opérations de purification d'une choline que nous essayions de préparer, nous avions isolé une fraction non hygroscopique que nous croyions être le bromure de la base cherchée. Le poids moléculaire de la base cherchée étant 260, le phosphotungstate devait laisser après calcination 79.37 0/0 de résidu, et le silicotungstate 73,90 0/0. Or, le phosphotungstate de la fraction isolée laissait 93,58 0/0, et le silicotungstate 91,35 0/0 de résidu. Les chiffres correspondants calculés pour la triméthylamine étant respectivement 93,62 et 91,36, on voit avec quelle certitude l'identification de l'impureté isolée a pu être faite dans ce cas exceptionnel (les poids moléculaires calculés à partir des chiffres expérimentaux sont 59,2 et 58,9 alors que $N(CH^3)^3 = 59$).

3° *Critère de pureté d'une base.* — Lorsqu'on connaît le poids moléculaire de la base étudiée, la détermination du rapport du poids de l'anhydride au poids du sel permet en général de vérifier si cette base est pure ou mélangée à d'autres bases de poids moléculaire différent.

4° *Analyse d'un mélange de deux bases.* — Dans le cas particulier d'un mélange de deux bases de poids moléculaires différents, la

(8) La technique détaillée paraîtra dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie.*

(9) De très nombreuses techniques sont basées sur ce principe, soit avec pesée du résidu d'incinération, soit avec extraction des alcaloïdes libérés d'après le procédé indiqué par G. Bertrand (*loc. cit.*) puis pesée de ces alcaloïdes, soit enfin par divers procédés volumétriques. La première en date de ces techniques paraît avoir été celle d'Ecalle pour l'aconitine (*Journ. Pharm. Chim.* (6) 1901, t. 14, p. 97-103). Une bonne bibliographie concernant ces dosages se trouve dans un travail de Herzig (*Arch. d. Pharm.*, 1921, t. 259, p. 249-308).

même détermination permet de calculer le rapport pondéral ou moléculaire de ces bases.

S'il était possible d'opérer la précipitation de couples d'alcaloïdes, tels que la strychnine et la brucine, dans des conditions telles que la nature des sels formés fut rigoureusement invariable et bien connue, on pourrait rapidement et simplement déterminer le rapport des deux alcaloïdes. Comme la strychnine et la brucine sont précipitées quantitativement par l'acide silicotungstique, on pourrait ainsi effectuer le dosage simultané des deux bases : les poids de strychnine et de brucine pourraient être obtenus par simple lecture sur un abaque à points alignés de construction facile.

L'application de ce procédé permettrait sans doute de résoudre d'autres problèmes analytiques du même genre et de faire l'analyse quantitative d'autres couples d'alcaloïdes, tels que : atropine + tropine, etc.

5° *Détermination de l'indice de décomposition d'une base instable.* — C'est un cas particulier de l'analyse d'un couple d'alcaloïdes, et cette détermination est possible, en principe, lorsque l'altération a donné naissance à une base dont le poids moléculaire est différent de celui de la base primitive.

C'est ce problème que nous avons traité en détail, en collaboration avec MM. Lematte et Boinot, dans notre étude de l'acétylcholine.

La calcination des silicotungstates à cation intégralement combustible ou volatil laisse un résidu parfaitement fixe présentant la composition :



$$12WO^3, SiO^2$$

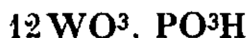
La calcination des phosphotungstates correspondants laisse un résidu pour lequel nous avons tout d'abord adopté la formule :



$$24WO^3, P^2O^5$$

par analogie avec la composition attribuée à l'anhydride phosphomolybdique dans la classique méthode de Woy de dosage du phosphore (10).

Les résultats expérimentaux se sont révélés systématiquement un peu plus élevés que ceux que l'on pouvait calculer d'après cette formule. Par contre, nous avons constaté qu'ils cadrent parfaitement avec la formule :



$$12WO^3, PO^3H$$

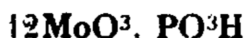
Miolati et Pizzighelli (11) avaient déjà émis l'hypothèse que le résidu de calcination de l'acide phosphotungstique pouvait présenter cette composition. Nos résultats confirment cette hypothèse d'une façon frappante.

Par généralisation, nous admettons que la formule attribuée

(10) Treadwell, *Manuel de Chim. analyt.* Tr. Marcel Boll, 1920, t. 2, p. 404; Dunod éd., Paris.

(11) Miolati et Pizzighelli, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1908, t. 77, p. 435.

jusqu'à présent à l'anhydride phosphomolybdique est incorrecte. Nous proposons de la modifier d'une façon analogue et de l'écrire désormais (12):



$$12MoO^3, PO^3H$$

L'existence de toute une série de phosphotungstates et de silicotungstates parfaitement définis et anhydres paraît difficile à concilier avec les formules coordonnées par lesquelles on a essayé de représenter jusqu'à présent les tungstates complexes.

Les formules proposées par Miolati en 1908 (13) :



$$[P(W^2O^7)^6]H^7$$



$$[Si(W^2O^7)^6]H^8$$

mettent, moyennant quelques hypothèses, fort clairement en évidence l'indice de coordination 6 pour le phosphore et pour le silicium. Ces formules ont été adoptées par Rosenheim et ses collaborateurs (14) qui se sont efforcés de les généraliser et d'en préciser l'emploi. Elles ont pénétré dans les ouvrages de mise au point et d'enseignement, et on peut les considérer comme classiques (15).

Une des hypothèses sur lesquelles reposent ces formules est l'attribution de l'acidité 7 à l'acide phosphotungstique et 8 à l'acide silicotungstique. S'il est vrai que certains composés : sels mercureux, sels de guanidine correspondent à cette acidité, la composition de l'immense majorité des sels bien définis correspond à l'acide phosphotungstique triacide et à l'acide silicotungstique tétracide (Wyrouboff, *loc. cit.*). Pour Wyrouboff, Copaux (16), et tout récemment Pauling (17), ces derniers sels sont les composés neutres, les sels analogues au silicotungstate octomercureux étant des composés basiques. Pour Miolati et Rosenheim, le silicotungstate octomercureux est le sel neutre, comme il l'était pour Marignac, les phosphotungstates trimétalliques et les silicotungstates tétramétalliques étant des sels acides. Qu'on ne s'y trompe pas, il n'y a pas là uniquement une querelle de mots.

Les propriétés des acides libres, étudiées par Copaux (18) au moyen de divers procédés physico-chimiques, le conduisent elles aussi à considérer l'acide phosphotungstique comme triacide et l'acide silicotungstique comme tétracide. Aussi cet auteur

(12) L'erreur systématique introduite dans le dosage par l'emploi de l'ancienne formule serait de 0,5 0/0 par excès.

(13) Miolati, *J. f. prakt. Chem.*, 1908, t. 77, p. 439-456.

(14) A. Rosenheim et J. Jaenicke, *Z. anorg. Chem.*, 1917, t. 100, p. 304-354.

(15) Voir entre autres : R. Schwarz. La chimie des complexes inorganiques. Adaptation française de A. Juliard, Dunod, éd., Paris, 1922.

(16) Copaux, *Ann. Chim. et Phys.* (8) 1912, t. 26, p. 22-40.

(17) L. Pauling, *Am. chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 2868-2880.

(18) Copaux, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 71-75.

n'adopte-t-il la notation de Miolati qu'en mettant à part quatre des sept on des huit atomes d'hydrogène liés au complexe.



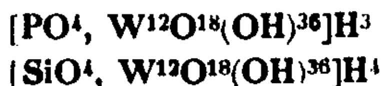
$$[P(W^2O^7)]H^4.H^3$$
$$[Si(CO^2O^7)]H^4.H^4$$

Il paraît assez malaisé de traduire d'une façon concrète de semblables formules, mais on doit reconnaître qu'elles soulignent utilement un fait extrêmement suggestif, qui est la différence constante 4 entre l'acidité des deux séries de sels formés par les acides tungstiques complexes. Cette différence se retrouve, en effet, chez les borotungstates, et sans doute aussi, chez les métatungstates.

Une deuxième hypothèse ayant servi à l'élaboration des formules de Miolati-Rosenheim est celle de l'existence de groupes W^2O^7, qu'aucune considération expérimentale ne semble justifier.

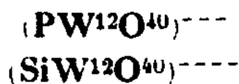
Enfin, ces formules sont basées sur une troisième hypothèse, d'après laquelle deux molécules d'eau participeraient à la constitution des ions tungstiques complexes. Les acides tungstiques complexes et leurs sels métalliques cristallisant tous avec un nombre considérable de molécules d'eau, rien ne s'opposait a priori à ce que l'on fit participer quelques-unes de ces molécules à l'édification de l'anion, et aucune objection ne paraît avoir été soulevée à ce sujet jusqu'à présent.

Les formules proposées dernièrement par Pauling (*loc. cit.*) vont plus loin encore dans cette voie. Ces formules, basées sur de laborieuses considérations stéréochimiques, et qui sont satisfaisantes au point de vue de l'acidité qu'elles attribuent aux acides complexes, n'exigent pas moins de 18 molécules d'eau de constitution.



$$[PO^4, W^{12}O^{18}(OH)^{36}]H^3$$
$$[SiO^4, W^{12}O^{18}(OH)^{36}]H^4$$

Cette structure peut convenir à ceux des tungstates complexes qui cristallisent avec plus de 18 molécules d'eau, d'autant plus que d'après Pauling, ces tungstates, et ceux-là seuls, présentent la symétrie cubique ou pseudo-cubique prévue par la théorie. Pas plus que celle de Miolati-Rosenheim, cette structure ne peut convenir aux phosphotungstates et aux silicotungstates anhydres que nous avons étudiés et dont les anions présentent nécessairement les formules brutes :



$$(PW^{12}O^{40})^{---}$$
$$(SiW^{12}O^{40})^{----}$$

Certains pourront continuer à considérer les formules coordonnées de Miolati et de Pauling comme valables pour les sels hydratés, se réservant de rechercher une formule différente applicable aux sels anhydres. Comme rien ne semble plaider en faveur de l'existence de deux anions distincts : l'anion hétéropolytungstique des sels métalliques, et celui de nombreux sels organiques, rien ne nous

semble résolu par l'édification d'une théorie structurale valable seulement pour une de ces classes de composés (19).

Partie expérimentale.

Tableau I. — Etude des phosphotungstates de choline.

	Précipité séché à 20°, en mgr.	Précipité séché à 110°, en mgr.	Précipité calciné	Rapport 0/0
1	416,9	416,2	372,9	89,60
2	586,6	586,0	525,2	89,62
3	439,9	439,7	394,6	89,75
4	437,6	437,0	391,6	89,60
5	631,5	630,5	564,7	89,56
6	432,4	432,0	386,8	89,54
7	599,0	598,7	537,7	89,73
8	466,0	465,3	417,3	89,90
9	630,0	629,8	566,8	89,67
10	528,6	528,0	474,2	89,81
11	564,7	564,2	506,2	89,72
12	473,9	473,4	424,2	89,60
13	382,5	381,8	343,3	89,92
14	564,7	564,1	506,0	89,70

Tableau II. — Etude des silicotungstates de choline.

	Précipité séché à 20°, en mgr.	Précipité séché à 110°, en mgr.	Précipité calciné	Rapport 0/0
1	271,8	271,3	233,6	86,40
2	248,2	247,8	214,0	86,32
3	443,8	443,3	382,9	86,38
4	385,4	384,9	332,1	86,28
5	364,5	363,8	314,0	86,31
6	384,7	384,1	331,9	86,42
7	306,4	305,8	264,5	86,49
8	297,8	297,5	256,8	86,34
9	314,2	313,7	270,7	86,29
10	406,2	405,9	350,4	86,33
11	294,7	294,1	254,4	86,50
12	364,5	363,9	314,4	86,37
13	476,2	475,4	411,0	86,45
14	301,2	300,4	259,2	86,30

(19) Nous ne possédons encore de documents expérimentaux person-

Exp.	1 :	précipitation en milieu neutralisé		
—	2 :	—	—	acidifié par le réactif
—	3 :	—	—	additionné de 5 0/0 ClH
—	4 :	—	d'une solution à 1 0/0 de choline	
—	5 :	—	— — à 20 0/0 de choline	
—	6 :	—	à l'ébullition	
—	7 :	—	à la température ambiante	
—	8 :	—	par une quantité insuffisante de réactif	
—	9 :	—	par un excès considérable de réactif	
—	10 :	—	d'une solut. contenant 10 0/0 de glucose	
—	11 :	—	— — —	de glycérine
—	12 :	—	— — —	d'alcool
—	13 :	—	—	de CH^3–CO^2Na
—	14 :	—	—	NaCl

TABLEAU III. — Etude des phosphotungstates.

	Ppté séché à 20° en mgr.	Ppté séché à 110° en mgr.	Précipité calciné	Rapport expérimental 0/0	Rapport théorique 0/0	Rapport correspondant à 24 WO^3, P^2O^5 0/0
Choline	630,0	629,8	566,8	89,67	89,74	89,46
Acétylcholine	461,3	461,0	398,3	86,39	86,33	86,06
α-Méthylcholine	579,9	579,7	514,1	88,69	88,58	88,30
α-Méthylacétylcholine	616,9	616,2	525,6	85,29	85,22	84,98
Bromocholine	294,3	293,9	249,2	84,78	84,71	84,45
Bétaïne (*)	346,7	346,1	304,9	88,11	88,58	88,30
Ethylester de la bétaïne	443,5	443,3	383,0	86,38	86,33	86,06
Triméthylallylamjuonium	869,7	869,5	782,9	90,02	90,08	89,80
Triméthylamine	591,8	591,5	553,6	93,59	93,62	93,45
Triéthanolamine	504,7	504,2	434,1	86,10	86,02	85,75
Hexaméthylènetétramine	528,3	527,9	458,0	86,76	86,73	86,46

nels ni sur les boro et les métatungstates, ni sur les polymolybdates correspondants. Nous estimons cependant, que du fait que les formules développées de Miolati-Rosenheim et de Pauling nous paraissent inapplicables aux phospho et aux silicotungstates, nous sommes *ipso facto* en droit de les considérer comme inapplicables aux dodécatungstates et aux dodécamolybdates voisins.

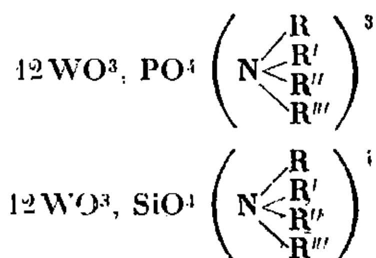
TABLEAU IV. — Etude des silicotungstates.

	Ppté séché à 20° en mgr.	Ppté séché à 110° en mgr.	Précipité calciné	Rapport expé-rimental 0/0	Rapport théorique 0/0
Choline	248,2	247,8	214,0	86,32	86,38
Acétylcholine	300,4	299,8	246,6	82,28	82,18
α-Méthylcholine	465,7	465,5	395,2	84,90	84,94
α-Méthylacétylcholine	416,4	416,0	337,2	81,06	80,88
Bromocholine	413,8	413,4	331,6	80,21	80,24
Bétaïne (*)	409,6	409,1	345,4	84,44	84,94
Ethylester de la bétaïne..	320,4	320,0	263,4	82,31	82,18
Triméthylallylammonium.	391,9	391,5	339,9	86,77	86,80
Triméthylamine..........	722,6	722,3	659,3	91,28	91,36
Triéthanolamine	374,8	374,4	307,3	82,03	81,88
Hexaméthylènetétramine .	378,6	378,4	312,7	82,63	82,66

(*) On remarquera les valeurs aberrantes trouvées pour le phosphotungstate et le silicotungstate de bétaïne. Elles sont peut-être dues à une impureté du produit utilisé.

Résumé.

I. Un certain nembre de bases quaternaires, voisines de la choline, et quelques amines tertiaires donnent des phospho et des silicotungstates anhydres, bien définis, de formules générales :

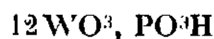


$$12WO^3, PO^4\left(N{<}^{R}_{R'}{}^{R''}_{R'''}\right)^3$$

$$12WO^3, SiO^4\left(N{<}^{R}_{R'}{}^{R''}_{R'''}\right)^4$$

II, Le rapport existant entre le poids du sel et celui de l'anhydride qu'il laisse après incinération est caractéristique du poids moléculaire de chaque base. En raison de la faible solubilité des phospho et des silicotungstates des bases organiques, un certain nombre de problèmes analytiques peuvent être résolus par la détermination de ce rapport.

III. La calcination modérée des phosphotungstates laisse un résidu répondant à la composition :



$$12WO^3, PO^3H$$

ce qui permet de supposer, par analogie, qu'une erreur systématique est introduite dans le dosage du phosphore par la méthode de Woy, du fait de l'attribution de la formule :



$$24MoO^3, P^2O^5$$

à l'anhydride phosphomolybdique.

IV. La formule classique de Miolati-Rosenheim habituellement adoptée pour la représentation, en notation coordonnée, des tungstates complexes, ainsi que la formule récemment proposée par Pauling, supposent la présence d'eau de constitution et sont par conséquent incompatibles avec l'existence des phosphotungstates et des silicotungstates anhydres que nous avons étudiés.

N° 55. — Sur la déshydratation de quelques cyclanols secondaires cis et trans; par MM. G. VAVON et M. BARBIER.

(9.2.1931.).

Les recherches poursuivies depuis quelques années dans ce laboratoire, sur les alcools cycliques secondaires substitués, ont montré qu'il existe une grande différence de vitesse de réaction dans l'éthérification des isomères cis et trans, ainsi que dans la saponification de leurs éthers-sels par les alcalis.

Ces résultats, interprétés grâce à la notion d'empêchement stérique, ont permis de déterminer la structure des 2 isomères, le cis (OH par rapport au radical) étant celui qui présente les réactions les plus lentes.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés de rechercher si la facilité avec laquelle se déshydratent ces alcools varie également en fonction de la structure cis trans, ainsi que nous le laissaient supposer quelques observations isolées, faites au cours des précédentes recherches.

Le peu de substance dont nous disposions pour quelques-uns de ces alcools, nous a obligés à estimer la déshydratation sans isoler les produits de la réaction : nous avons dosé les carbures éthyléniques formés par une solution de brome dans le chloroforme, le brome étant employé en excès, et l'excès titré à l'hyposulfite en en présence d'iodure de potassium et d'acide sulfurique.

A priori, le dosage de carbure éthylénique ne mesure pas forcément la déshydratation totale de l'alcool, laquelle a pu se faire suivant une autre voie, par exemple, donner un éther-oxyde. En fait, dans nos expériences, la formation de carbure éthylénique représente toujours une fraction importante de la déshydratation totale, ainsi que le montrent les dosages effectués — d'ailleurs la correction qu'il y aurait lieu d'introduire de ce chef, ne saurait changer les conclusions, étant donné la grande différence constatée entre les 2 isomères cis et trans.

Catalyseurs de déshydratation. — Nous avons rejeté, à priori, les catalyseurs solides, comme ne donnant pas des conditions expérimentales susceptibles d'être reproduites avec fidélité.

Quelques essais préliminaires furent effectués sur le cyclohexanol, le cyclohexylcyclohexanol cis et les menthols, avec l'acide sulfurique, l'acide benzène sulfonique, l'iode, et l'acide phosphorique.

L'acide sulfurique concentré réagit déjà pendant la dissolution en brunissant l'alcool; dilué, il ne se dissout pas. L'acide benzène sulfonique est également trop peu soluble.

L'acide phosphorique nous a retenus longtemps, et nous a donné de bons résultats dans certains cas. Toutefois, sa dissolution est lente, et nécessite un chauffage prolongé qui, parfois, provoque la déshydratation avant que la dissolution ne soit complète.

L'iode, déjà employé par Hibbert (1) et différents auteurs, est un bon catalyseur de déshydratation, mais il est difficile de se rendre compte de l'homogénéité du mélange au moment où l'on remplit les ampoules; de plus, l'iode disparaît peu à peu au cours de la déshydratation, et cette disparition, variable suivant les cas, peut fausser les résultats.

Devant ces difficultés, nous avons tenté l'emploi d'un solvant, et après quelques essais peu encourageants, nous avons fini par trouver, dans l'oxyde de butyle contenant un peu d'acide sulfurique concentré (3 0/0), un catalyseur de déshydratation convenable pour le but que nous poursuivions.

La solubilité des alcools dans l'oxyde de butyle est assez grande pour permettre l'emploi de parties égales des 2 substances.

La trop grande différence de vitesse des 2 isomères d'un même couple, nous obligea, le plus souvent, à réaliser la déshydratation à une température variant d'un isomère à l'autre; mais dans tous les cas, les deux températures furent choisies de façon que la déshydratation, faite à basse température, fût plus rapide que la déshydratation faite à haute température, ce qui ne laisse aucune ambiguïté dans l'interprétation des résultats obtenus.

Résultats. — Le plus souvent, la déshydratation a l'allure d'une réaction autocatalytique; très lente au début, elle devient rapide, puis diminue progressivement, de sorte que la courbe représentant l'alcool déshydraté en fonction du temps, présente un point d'inflexion, et ceci, que l'on emploie l'acide phosphorique, l'iode ou l'acide sulfurique.

Rôle de la structure de l'alcool. — Le tableau ci-après indique le temps nécessaire pour obtenir une déshydratation de 25 0/0 pour chaque alcool — ce qui permet une comparaison rapide.

L'examen de ce tableau montre que :

1° Le cyclopentanol et ses homologues se déshydratent plus facilement que les cyclohexanols correspondants. Ainsi, à 140°, la déshydratation de 25 0/0 est atteinte en 45 minutes pour le cyclopentanol, en 155 minutes pour le cyclohexanol.

2° Les cyclohexanols *o.* substitués se déshydratent plus vite que

(1) Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1748.

Tableau donnant, en minutes, le temps nécessaire à la déshydratation de 25 0/0 de chacun des alcools.

Alcools		Températures			
		77°	120°	140°	160°
Cyclohexanol				155	
o-Méthyl cyclohexanol	Cis			10	
	Trans.				78
o-Ethyl —	Cis			9	
	Trans.			43	
o-Propyl —	Cis			11	
	Trans.				30
o-Isopropyl cyclohexanol	Cis			9	
	Trans.				24
p-Isopropyl —	Cis				
	Trans.				48
o-Butyl cyclohexanol	Trans.				7
p-Butyl —	Cis				15
	Trans.			185	38
p-Pseudobutyl cyclohexanol	Cis				10
	Trans.			180	35
Dipropylcis-cis —	Cis			28	
	Trans.			46	
Cyclopentanol				45	
α-Propyl cyclopentanol	Trans.		72		
α-Isopropyl cyclopentanol	Cis		8		
	Trans.		64		
Dipropylcis-cis cyclopentanol	Cis		75		
	Trans.		35		
Neomenthol				10	
Menthol					30
Isobornéol		5			
Bornéol					37
Série grasse :					
Dibutyl carbinol					36
Butyl (primaire) butyl (secondaire) carbinol					12
Dipseudobutyl carbinol					3

les para correspondants (*o.* et p. isopropyl trans, *o.* et *p.* butyl trans).

3° Les cyclohexanols trans se classent, par facilité de déshydratation décroissante, dans l'ordre suivant: butyl-, éthyl-, isopropyl-, propyl-, cyclohexanol-, méthyl. Pour les isomères cis, la vitesse est peu variable d'un homologue à l'autre.

4° Dans chaque couple, à une exception près (le dipropylcyclopentanol), *l'isomère cis se déshydrate beaucoup plus facilement que l'isomère trans* (*a*).

C'est là le résultat capital de ce travail.

En effet, on admet souvent, comme une vérité se passant de contrôle, que la déshydratation de 2 isomères se fait le plus facilement pour celui où H et OH qui s'éliminent sont le plus rapprochés. En particulier Semmler (2) puis Zeitschel (3) ont utilisé cette règle à la détermination de l'isomérie cis-trans d'alcools terpéniques.

Or, dans les cyclanols *o.* substitués, si, comme on l'admet d'habitude, l'hydrogène qui s'élimine sous forme d'eau provient du carbone tertiaire, la déshydratation devrait se faire le plus facilement dans le dérivé trans (OH par rapport au radical), puisque, dans ce dérivé, OH et H sont voisins.

L'expérience donne nettement le contraire. Il faut donc rejeter, ou le principe précédent, ou la détermination de structure donnée par l'empêchement stérique.

Des 2 alcools d'un même couple, l'un est obtenu par hydrogénation au sodium et à l'alcool. Le premier s'éthérifie moins vite en présence de catalyseur, ses éthers se saponifient moins vite; il est moins stable, son dérivé sodé s'isomérise à chaud en donnant celui du second, il se déshydrate et s'oxyde plus facilement; sa densité, son indice sont plus grands, sa réfraction moléculaire plus petite. Ces différences qui existent, dans le sens indiqué, ou *toujours* (éthérification, saponification, isomérisation, déshydratation), ou *le plus souvent* (oxydation, indice, densité, réfraction moléculaire), conduisent à donner une même structure, à tous les alcools obtenus par le platine, et l'autre structure, à tous les alcools obtenus par le sodium.

La structure cis pour l'alcool platine et la structure trans pour l'alcool sodium se justifient par les raisons suivantes : l'éthérification des alcools en présence de catalyseur, et la saponification des éthers-sels par les alcalis, sont des réactions qui, en dehors de la série cyclique, se sont révélées comme sensibles à l'empêchement stérique. Il est naturel d'admettre, par analogie, qu'il en est de même en série cyclique.

(*a*) W. Hückel a également constaté que l'alcool cis se déshydrate plus facilement que le trans dans le cas des α-cyclopentylcyclopentanols et des *o*-cyclohexylcyclohexanols (*L. Annalen*, 1930, t. **477**, p. 135).

(2) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1901, t. **39**, p. 708.

(3) ZEITSCHEL, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 2298.

Par ailleurs, un certain nombre de faits observés sur ces alcools ou leurs éthers, sont en accord avec ce que laisse prévoir l'empêchement stérique : la vitesse de réaction est d'autant plus petite que les radicaux sont plus rapprochés de la fonction ($K_{ortho} < K_{para}$), plus ramifiés ($K_{isopropyl} < K_{propyl}$) ou plus nombreux ($K_{\alpha\alpha'\text{-dipropyl}} < K_{\alpha\text{-monopropyl}}$).

Des mesures faites sur les hexahydro *o* phtalates acides de méthyle, pour l'isomérie cis-trans desquels il n'existe aucun doute, puisque l'un des acides a été dédoublé, et l'autre a résisté à toutes les tentatives de dédoublement, out montré que l'isomère trans s'éthérifie 1,5 fois plus vite que le cis, et qu'il se saponifie de 5 à 10 fois plus vite, selon les conditions expérimentales (4).

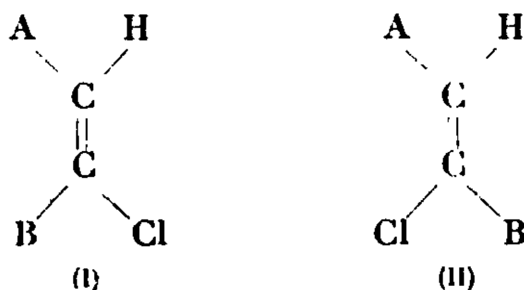
Citons encore, bien qu'il s'agisse ici d'isomérie éthylénique, les éthers cinnamiques, que Stoermer a montré être les isomères trans; ils se saponifient environ 2 fois plus vite que les allocinnamates correspondants (5).

Enfin, la détermination de structure faite à l'aide de l'empêchement stérique, concorde avec la règle de Skita, et avec celle de v. Auwers.

Il y a donc là tout un ensemble de faits qui plaident en faveur de cette détermination.

Par contre, la règle donnée plus haut sur la déshydratation, est uniquement basée sur cette notion intuitive que lorsqu'une molécule A. B. s'élimine d'une molécule plus compliquée, l'élimination se fait d'autant mieux que A et B sont plus rapprochés.

La même notion avait conduit Vau't Hoff au principe de cis élimination, d'après lequel, des 2 corps (I) et (II), le premier devait perdre ClH plus rapidement que le second.



Ce principe parut si indiscutable, qu'il fut admis pendant 20 ans, sans qu'on eût songé à le soumettre au contrôle de l'expérience. Quand Michaël le soumit à ce contrôle, on dut l'abandonner (Voir à ce sujet la conférence de M. Chavanne, *Revue G. des Sciences*, 1924, p. 299-310 et 333-342).

C'est en effet pour le dérivé trans (II) qu'en général l'élimination se fait le plus facilement : la potasse aqueuse enlève l'acide chlorhydrique à l'acide chlorofumarique 50 fois plus vite qu'à l'acide

(4) Vavon et Peignier, *Bull.*, 1929, t. 45, p. 2298.
(5) Manta, *Thèse d'Université de Nancy*, 1927.

chloromaléique; avec les dérivés bromés correspondants, le rapport des vitesses est environ 17 (6). L'acide iodhydrique s'élimine 200 fois plus vite pour l'iodure d'acétylène cis (H et I cis trans) que pour le trans (7); le rapport est de 133 pour les dibromures (8), de 20 pour les dichlorures correspondants (9). De même le zinc enlève plus vite le brome au dibromofumarate d'éthyle qu'au dibromomaléate (10).

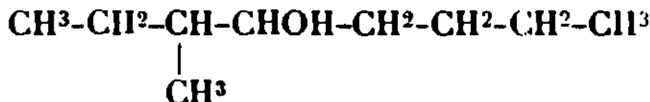
C'est donc la trans élimination qui est le processus favorisé lors de l'arrachement d'halogènes ou d'hydracides aux corps éthyléniques.

Ceci n'est pas sans diminuer singulièrement la valeur de la règle, qui considère la déshydratation d'un alcool cyclique comme favorisée quand H et OH sont en cis.

Il semble plutôt que la facilité de déshydratation soit en relation avec la *stabilité* plus ou moins grande de l'alcool : ici l'isomère cis apparaît comme le moins stable, au moins sous forme de dérivé sodé, puisque ce dérivé s'isomérise, en grande partie, en trans quand on le chauffe au-dessus de 200°.

Nous avons d'ailleurs comparé, au point de vue de la facilité de déshydratation, les 3 alcools C^4H^9-CHOH-C^4H^9 suivants :







Or c'est le dernier de ces alcools qui se déshydrate le plus facilement, bien que ce soit le seul qui n'ait pas d'hydrogène au voisinage de l'oxhydryle — autre que l'hydrogène de la fonction alcool — et qu'il soit obligé de subir une isomérisation pour se déshydrater.

Aussi croyons-nous que, dans l'état actuel de nos connaissances, il faut attacher plus de valeur à la détermination de la structure par l'empêchement stérique que par la règle ci-dessus.

(6) MICHAEL, *J. f. prakt ch.*, 1895, t. **52**, p. 307.

(7) G. CHAVANNE et MELLE VOS., *Bull. Soc. Ch., belge*, 1914, t. **28**, p. 240; 1922, t. **31**, p. 73.

(8) VAN DER WALLE, *Bull. Soc. Ch., belge*. 1913, t. **27**, p. 209; 1914, t. **28**, p. 369.

(9) G. CHAVANNE, *Bull. Soc. Chim., belge*, 1912, t. **26**, p. 287; 1914, t. **28**, p. 234.

(10) MICHAEL et CLARK, *J. f. prakt Ch.*, 1895, t. **52**, p. 580.

Sigalons que W. Hückel (11) dans un travail récent « sur les changements de structure des molécules au cours des réactions chimiques » a discuté la valeur de cette règle et a conclu au peu de confiance qu'on doit lui accorder, la déshydratation étant pour l'auteur commandée par la stabilité de l'éther-sel formé avec le catalyseur plutôt que par la distance entre l'hydroxyle et l'hydrogène tertiaire de l'alcool.

II. — Partie expérimentale.

Mode opératoire. — Dans un petit bécher, on pèse l'alcool, le catalyseur, et, s'il y a lieu, le solvant (en général $0^{gr},8$ de mélange pour 6 ampoules).

On remplit alors des ampoules sèches et tarées de cette solution dans un dessiccateur où on fait le vide, et où on laisse rentrer l'air. Ces ampoules sont fermées à la lampe, et tarées à nouveau.

On dispose d'une série de jaquettes thermostatiques qui donnent la gamme des températures suivantes : 116 — acide acétique. 122 — Acétate de Butyle. 140 — Oxyde de Butyle. 160 — Cyclohexanol.

Les deux dernières températures ont d'ailleurs presque suffi à tous nos essais.

Titrage. — Pour suivre la réaction, on titre le carbure éthylénique. Après avoir essayé de titrer la double liaison au chlorure d'iode, nous nous sommes arrêtés au titrage par le brome en solution dans le chloroforme sec, car le chlorure d'iode se fixe trop labilement sur la double liaison. Au contraire, avec le brome, la fixation est instantanée, et il n'y a recoloration de la solution, c'est-à-dire perte du brome fixé, que longtemps après le titrage (1 heure ou 2).

On opère de la façon suivante : L'ampoule est brisée dans 25 cc. de chloroforme sec ; on laisse alors couler la solution de brome ; elle se décolore instantanément. Lorsque la décoloration cesse, on ajoute encore un ou deux cc. de solution, et on introduit de l'acide sulfurique 5 *n* et de l'iodure de potassium en excès. On agite le flacon, et titre l'iode libéré par hyposulfite *n*/20 qui sert de base.

On connaît ainsi le brome fixé, ce qui permet de calculer la quantité de carbure éthylénique formé.

Remarque. — Le titre de la solution de brome décroit avec le temps, mais peu, si le chloroforme est bien sec, et d'ailleurs on établit la correspondance des solutions aussi souvent qu'il est nécessaire.

(11) W. Hückel, *L. Annalen*, 1930, t. 477, p. 159.

I. — *Déshydratation par l'iode.*

Cyclohexanol... (Eb. = 160°)
- Sans solvant
- Catalyseur : iode (2 0/0 du poids de l'alcool)
- Température : 168°
- Titrage au chlorure d'iode.

Poids d'alcool dans l'ampoule	Temps	0/0 déshydraté
0,5124	2h 1/2	8
0,3551	3 1/2	17
0,3653	12	51
0,3561	21	70
0,3628	30	78

Orthocyclohexylcyclohexanol. Cis.
- Sans solvant
- Catalyseur : iode (2 0/0 du poids de l'alcool)
- Température : 168°
- Titrage : les deux premiers au chlorure d'iode, et les suivants au brome dans le chloroforme.

Poids d'alcool	Temps	0/0 déshydraté
0,1798	1h 3/4	43
0,1700	3 1/4	53
0,1452	9	92
0,1748	12 1/2	96

Néomenthol. Eb = 96,5-97°/16 mm. $[\alpha]_{578} = + 20°,36$
- Sans solvant
- Catalyseur : iode 2 0/0 (du poids de l'alcool)
- Température : 139°
- Titrage : Brome dans le chloroforme $\frac{Br^2}{40}$

Poids alcool	Temps	Br fixé	0/0
0,0648	1/2h	6,3	37
0,1024	1h 1/4	10,9	41
0,050	8 1/2	6,7	52

N. B. — Dans ces essais préliminaires, les temps sont comptés à partir du moment où l'on chauffe la jaquette thermostatique, les ampoules y étant mises à froid.

II. — *Déshydratation par l'acide phosphorique* (11).

Cyclohexanol. (Eb = 160) — Sans solvant; Catalyseur PO^4H^3 (10 0/0 par rapp. au pds de l'alc.); t = 187-188°.

Poids d'alcool dans l'ampoule	Temps	Br fixé $\frac{Br^2}{40}$	0/0
0,304	30	3,7	3
0,302	80	10,7	9
0,278	160	55,1	50
0,290	170	72,5	62
0,307	345	98,5	80

Menthol. F = 43°, $[\alpha]_{578}$ = 51°,10 — Sans solvant; Catalyseur PO^4H^3 (10 0/0 par rapp. au p dsde l'alc.); (t = 187-188°.

0,295	30	34,3	45
0,305	195	44,3	56
0,2454	345	39,3	62
0,2787	735	48,7	68
0,3066	1095	58,8	74
0,2990	1500	63,3	82

Recherche de l'influence de la concentration du calalyseur (12)
Menthol (t = 187-188°.

PO^4H^3 5 0/0				PO^4H^3 20 0/0			
0,400	25	2,2	2	0,4213	25	89,8	83
0,4608	50	3,9	3	0,349	50	79,2	88
0,475	150	38,3	31	0,502	150	116,8	90
0,4252	540	53,4	49	0,347	540	86,9	97

(11) Dans tous les tableaux qui suivent, la 1re colonne représente le poids de l'alcool en grammes, la 2e le temps en minutes, la 3e le volume fixé d'une solution de brome contenant 4 gr. au litre ($\frac{Br^2}{40}$), la 4e le 0/0 d'alcool déshydraté.

(12) A partir de ces mesures, les ampoules sont mises dans le thermostat déjà à sa température de marche.

Les temps sont comptés comme suit : le temps o correspond à 1 minute après l'introduction des ampoules dans le thermostat. On contrebalance ainsi approximativement la période de chauffage des ampoules de la température du laboratoire à celle du thermostat.

III. — *Déshydratation par l'acide sulfurique dans l'oxyde de butyle.*

A) *Alcools possédant un noyau à 6 éléments.*

Dans tous les essais qui vont suivre :

1° Les ampoules renferment { moitié d'alcool ; moitié d'oxyde de butyle contenant 3 0/0 SO^4H^2.

2° Le titrage est fait par une solut. de brome dans le chloroforme.

Cyclohexanol ($t = 140°$).

	Poids d'alcool	Temps	Br fixé	0/0
	0,1266	40	2,3	4
	0,1244	120	7,4	15
	0,1327	274	29	54
	0,1283	360	29,2	57
Essai à 160° ...	0,116	60	29,1	62

Ortho méthyl cyclohexanol.

Trans $t = 160°$.				Cis $t = 140°$			
0,124	30	3	6	0,122	5	3,3	8
0,1288	60	6,3	14	0,1321	12	16,3	35
0,1373	90	20,4	42	0,122	20	19,6	45
0,1153	120	21,1	52	0,1362	80	36	75
0,1314	278	31,3	67	0,123	10	26,1	60 (essai à 160°)
0,1231	480	28,6	67				

Ortho éthyl cyclohexanol ($t = 140°$).

	Trans. { Eb = 79°/12 mm. ; $d_4^{21} = 0,9193$; $n_D^{21} = 1,4640$				Cis ... { Eb = 74° ; $d_4^{21} = 0,9274$; $n_D^{21} = 1,4655$			
	0,1276	15	2,7	7	0,1112	5	2,6	7
	0,1376	40	10	23	0,146	12,5	17,5	39
	0,1152	75	12,5	35	0,127	30	21,7	54
	0,130	240	18,4	45	0,130	90	29,8	73
					0,127	180	34,7	87
Ess. 140°	0,1406	30	7,5	17	0,1411	735	40	90

Ortho propyl cyclohexanol.

	Trans $t = 160°$ (Eb = 90°/14mm; $d^{11}_4 = 0,9160$; $n^{11}_D = 1,4668$)				Cis $t = 140°$ (Eb = 84°/10mm; $d^{11}_4 = 0,9247$; $n^{11}_D = 1,4688$)			
	Alcool	Temps	Br fixé	0/0	Alcool	Temps	Br fixé	0/0
	0,134	15	3,3	8	0,130	10	8,5	23
	0,119	35	9,8	29	0,126	16	12,8	36
	0,1306	90	19,3	52	0,1274	60	20,3	56
	0,130	450	24,6	67	0,1293	120	23,6	64
Essais à 140°	0,1331	60	2,3	6	0,1396	245	27,4	69
	0,1311	180	11,8	39				

Ortho isopropyl cyclohexanol.

	Trans $t = 160°$ (F = 63,5-64°; Eb = 86°/10mm)				Cis $t = 140°$ (F = 50-50°,5)			
	0,125	16	6	17	0,0892	10	8,5	33
	0,155	30	14,3	32	0,089	15	12,5	50
	0,114	47	18,7	58	0,093	45	17,2	65
	0,1208	72	21,8	64	0,080	300	20.8	92
	0,1348	150	28	73				

Para isopropyl cyclohexanol. — Trans $t = 160°$ — F = 5-6°; Eb = 94°/10mm; $d_{11,5} = 0,920$; $n_{11,5} = 1,4696$

	Poids alcool	Temps	Br fixé	0/0
	0,1276	21	3,7	10
	0,1191	60	10,6	31
	0,1318	105	16,8	45
	0,1255	215	19,3	62
Essai à 140° ...	0,1354	120	5,2	13

Le dérivé cis manque.

Ortho butyl cyclohexanol. — Trans $t = 160°$ — Eb = 111-112°/16mm; $d^{17}_4 = 0,9046$; $n^{17}_D = 1,4654$

	0,1318	7	14,3	42
	0,1385	40	21,6	61
	0,1341	72	22,7	66
	0,131	110	23,7	70
Essai à 140° ...	0,1594	37	14,3	34

Le dérivé cis manque.

Para butyl cyclohexanol ($t = 160°$).

	Trans Eb = 120-122°/20mm				Cis Eb = 129°/25 mm.			
	Alcool	Temps	Br fixé	0/0	Alcool	Temps	Br fixé	0/0
Essais à 140°.	0,126	60	3,9	12	0,1327	10	6,6	19
	0,1328	120	7,2	21	0,1217	22	9,5	30
	0,122	240	8,7	27	0,1244	33	11,2	35
	0,1408	360	11,8	32	0,1424	75	15,8	43
Essais à 160°.	0,1228	17	4,4	14	0,1284	180	16,8	51
	0,120	30	7	22				
	0,1182	62	10	33				
	0,1123	120	12	41				
	0,1182	285	15	49				

Para pseudobutyl cyclohexanol ($t = 160°$).

	Trans F = 80-80°,5.				Cis F = 83-83°,5.			
	0,113	15	2,8	9	0,1234	15	12	37
	0,122	30	7	22	0,1126	27	14,4	50
	0,134	60	12,4	36	0,1233	60	19,8	62
	0,1333	120	16	46	0,108	225	21,9	79
	0,120	280	18,4	60	0,1097	370	24,5	87
Essai à 140°.	0,130	180	8,2	24	0,1338	370	22,6	65

Ortho cyclohexyl cyclohexanol ($t = 140°$).

	Trans F = 51,5-52°,5.				Cis F = 62°.			
	0,1179	30	2,7	10	0,1297	10	11,9	41
	0,1281	57	5,8	20	0,131	30	14,7	01
	0,130	105	9,8	34	0,123	100	16,7	61
	0,135	265	14,7	49	0,1177	195	17,5	67

Dipropyl cyclohexanol ($t = 140°$).

	Trans { F = 113-113°,5 ; Eb = 124°/13 mm.				Cis { F = 25-26° ; Eb = 119-119°,5, 13mm			
	0,0786	30	3,3	17	0,135	15	6,5	20
	0,0911	88	7,3	34	0,132	45	9,3	30
	0,0707	135	6,9	41	0,1132	75	9,5	35
Essai à 160°.	0,0916	30	12,3	57	0,1296	240	13,4	44

B) *Alcools possédant un noyau à 5 éléments.*

Cyclopentanol (t = 142°).

Poids alcool	Temps	Br fixé	0/0
0,1315	35	7,5	12
0,1361	60	23.5	37
0,1246	95	27,9	48
0,1311	185	36,4	59
6,1397	360	42,7	65

α Propyl cyclopentanol. **Trans t = 122°.** { Eb = 78-79°/10 mm. d_9 = 0,9018 n_D^9 = 1,4565

0,1383	40	5,4	12
0,130	60	8,9	21
0,1344	90	12,9	30
0,1214	150	15,5	40
0,1267	240	18,1	45

Le dérivé cis manque.

αα' Dipropyl cis cis cyclopentanol (t = 122°).

	Trans { Eb = 108-109°/11mm d_{11}^{11} = 0,8930 n_D^{11} = 1,4578				Cis { F = 33-33°5 Eb = 106°/8mm.			
	0,1258	42	8,3	28	0,105	30	3,1	12
	0,104	75	8,8	35	0,1036	105	8,1	33
	0,126	125	14,6	49				
Essai à 140°.	0,1363	30	16,3	50				

α Isopropyl cyclopentanol (t = 122°).

Trans { Eb = 93-94°/27mm d_4^{11} = 0,910 n_D^{11} = 1,4583				Cis { Eb = 84-85°/20mm d_4^{11} = 0,9145 n_D^{11} = 1.4578			
0,1313	18	4,7	11	0,1336	10	13	31
0,1283	45	7,4	18	0,1258	20	17,1	43
0,1224	90	13	34	0,1317	55	24,1	58
0,1276	180	20,6	51	0,1173	206	27,4	74

C) *Alcools terpéniques.*

Menthol ($t = 160°$) { $[\alpha]_{578} = 51°,10$; F = 43 }

	Poids alcool	Temps	Br fixé	0/0
	0,2016	10	3	5
	0,1803	25	8,5	18
	0,1832	60	21	44
	0,175	120	25,3	56
	0,1944	420	36,6	73

Néo-Menthol ($t = 140°$) { Eb = 94°/12 mm. ; $[\alpha]_{578} = + 16°$ }

	0,141	15	11,8	32
	0,131	34	14,2	42
	0,1372	80	18,7	53
	0,1422	180	22,1	60
Essai à 122° ...	0,1203	30	3,7	12

Bornéol ($t = 160°$) { ($[\alpha]_{578} = +34$) (C = 0,05 dans l'alcool), préparé à partir de l'essence d'Alep. }

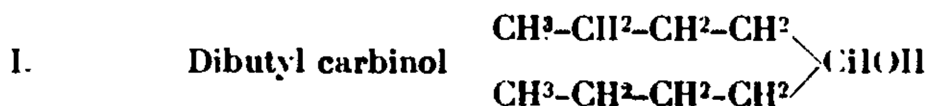
	0,1195	15	3	10
	0,1032	35	6,2	23
	0,1184	60	12,2	40
	0,1017	120	14,6	55

Isobornéol ($t = 76°$). { $[\alpha]_{578} = - 35°,7$ (C = 0,05 dans l'alcool), provenant de l'hydrogénation du camphre au noir de platine. }

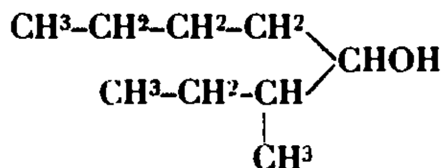
	0,1238	5	71	22
	0,109	8	9	30
	0,0881	20	10,4	45
	0,0954	105	14,4	58
Essai à 142° ...	0,1158	32	29,3	97

Les résultats obtenus avec les alcools terpéniques sont en accord avec ce que l'on en savait par ailleurs : c'est ainsi que Zeitschel (*loc. cit.*) a déjà montré que le néomenthol se déshydrate plus facilement que le menthol. Quant à l'isobornéol, la facilité avec laquelle il se déshydrate a conduit certains chimistes à le considérer comme un alcool tertiaire.

D) *Alcools de série grasse.*









Dibatylcarbinol normal $t = 160°$ { Eb = 84°/10 mm. Eb = 193°/750 mm.

Poids d'alcool	Temps	Br fixé	0/0
0,1324	15	3,7	10
0,1213	30	7	20
0,1305	35	9	24
0,1187	60	11,3	34
0,1342	90	15,7	42
0,1278	158	17,5	49

Butyl (prim.) butyl (second.) carbinol $t = 160°$ { Eb = 82°/12 mm.

0,105	7	3,5	12
0,0983	15	8,4	30
0,1028	26	11,8	41
0,1021	120	18	63

Dipseudobutylcarbinol $t = 160°$ { F — 51° Eb = 165°,5

0,138	5	17,1	46
0,128	15	19,4	54
0,133	35	22,2	60
0,1358	60	24,7	65
0,1358	264	30,3	80

Résumé. — Dans le présent travail, une trentaine d'alcools secondaires cyclopentaniques, cyclohexaniques, terpéniques et aliphatiques ont été comparés au point de vue de leur facilité de déshydratation en présence d'acide sulfurique en solution diluée dans l'oxyde de butyle.

Pour les alcools cycliques α-substitués, l'isomère auquel la théorie de l'empêchement stérique donne la constitution cis (OH par rapport au radical) est celui qui se déshydrate le plus facilement.

Ce résultat est en contradiction avec le principe, d'après lequel l'isomère qui se déshydrate le plus facilement est celui pour lequel OH et H, porté par le carbone tertiaire, sont le plus rapprochés.

Une discussion pour permettre de trancher entre les 2 points de vue est développée ; elle conduit à rejeter le principe ci-dessus.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 56. — Le système ternaire ; eau, nitrate de sodium, iodate de sodium ; par MM. E. CORNEC et A. SPACK.

(12.2.1931.)

L'iodate de sodium employé était le sel vendu comme chimiquement pur ; il a été recristallisé jusqu'à constance de solubilité (4 cristallisations). Il était conservé à l'état de monohydrate qui ne s'effleurit pas dans les conditions ordinaires. Il a été dosé en le faisant réagir sur de l'iodure et en titrant l'iode libéré. La somme des sels était déterminée par étuvage, à environ 140°, jusqu'à poids constant.

Système binaire : H^2O-IO^3Na.

H. W. Foote et John E. Vance (1) ont fait des mesures entre 0° et 90°3. Leur courbe de solubilité est formée de trois branches correspondant aux phases solides :

IO^3Na au-dessus de 73°,4
IO^3Na,H^2O entre 73°,4 et 19°,9
$IO^3Na,5H^2O$ au-dessous ds 19°,9

Le point à 73°,4 est fourni par l'intersection des courbes de solubilité, celui à 19°,9 est obtenu par dilatométrie.

Nous avons fait des mesures de 10° en 10° depuis 0° jusqu'à 100° (voir Tableau I). Nos déterminations sont en parfait accord avec celles de Foote et Vance.

Nous avons déterminé de plus les poids spécifiques des solutions saturées La courbe poids spécifique — température (non reproduite) est formée de trois branches qui se coupent à 73°,4 et à 19°,9.

En étudiant la déshydratation du monohydrate dans un courant

(1) *Amer. J. of Sc.* t. 16, 1928, p. 68-72.

TABLEAU I.

Solubilité de IO^3Na.

Température	Poids spécifique	H^2O pour 100 gr. de solution	IO^3Na pour 100 gr. de solution	IO^3Na pour 100 gr. d'eau	Phases solides
0°	1.024	97.6	2.45	2.51	
10	1.041	95.6	4.44	4.65	$IO^3Na.5H^2O$
15	1.054	94.1	5.93	6.31	
19,9 interpolé	1.070	92.3	7.7	8.35	$IO^3Na.5H^2O + IO^3Na.H^2O$
20	1.071	92.2	7.77	8.43	
30	1.085	90.4	9.63	10.65	
40	1.102	88.4	11.64	13.17	
50	1.119	86.1	13.90	16.15	$IO^3Na.H^2O$
60	1.142	83.4	16.65	20.0	
70	1.164	80.8	19.24	23.8	
80 métastable	1.190	77.8	22.18	28.5	
73,4 interpolé	1.172	79.8	20.2	25.3	$IO^3Na.H^2O + IO^3Na$
80	1.180	78.8	21.25	27.0	
90	1.192	77.1	22.87	29.65	IO^3Na
100	1.204	75.3	24.70	32.8	

d'air humide; nous n'avons obtenu aucune indication d'un hydrate intermédiaire (A 70° le monohydrate perd toute son eau en une heure environ).

Système ternaire : H^2O-NO^3Na-IO^3Na.

Nous avons d'abord fait des expériences de 10 en 10 degrés pour déterminer la solubilité de l'iodate de sodium dans les solutions saturées de nitrate de sodium; nous mettions, aux diverses températures, de l'eau en présence d'un gros excès de nitrate et d'une quantité assez faible d'iodate. La solubilité relativement faible de l'iodate de sodium dans l'eau pure est fortement abaissée par le nitrate de sodium; à 100° elle passe de 32,8 à 11,4 et à 0° de 2,5 à 1,43 pour 100 gr. d'eau (voir Tableau II).

Sur la figure 1 on a porté les températures en abscisses et en

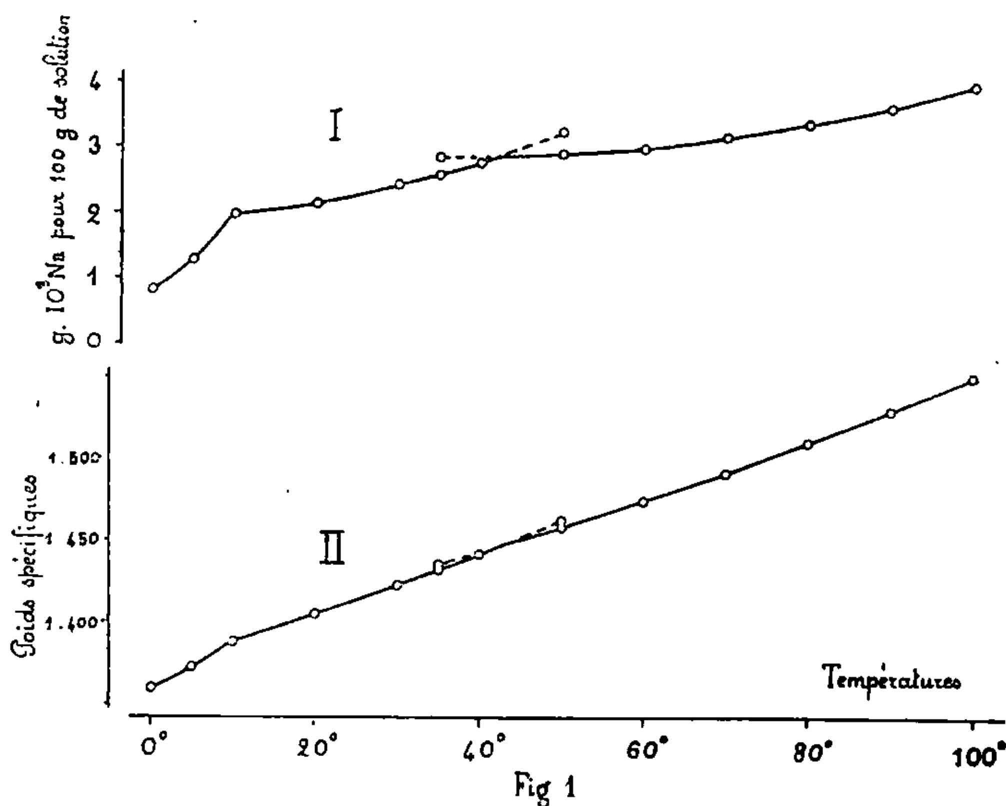


Fig 1

ordonnées les concentrations en iodate de sodium pour 100 gr. de solution; on voit que la courbe I est formée de trois branches; les températures d'intersection sont 9°,7 et 41°,5. En remplaçant les concentrations en iodate par les poids spécifiques, on a une courbe II du même genre avec les intersections aux mêmes températures. La courbe températures — concentrations en nitrate est peu nette; on ne l'a pas reproduite.

Il est naturel de supposer que l'iodate et le nitrate sont toujours à saturation et que le premier intervient sous forme de pentahydrate au-dessous de 9°,7, de monohydrate entre 9°,7 et 41°,5 et anhydre au-dessus.

Dans cette interprétation le point de transition entre IO^3Na et $IO^3Na.H^2O$ qui est à 73°,4 est abaissé par le nitrate de sodium jusqu'à 41°,5 et le point de transition entre $IO^3Na.H^2O$ et $IO^3Na.5H^2O$, à 19°,9 en absence de nitrate, s'abaisse à 9°,7 lorsque ce dernier sel est à saturation.

L'analyse thermique d'un mélange d'iodate et d'eau donne un palier correspondant à la transition $IO^3Na.H^2O$, $IO^3Na.5H^2O$ (le phénomène est assez lent, la température obtenue est un peu faible). Au mélange mis en œuvre, on a ajouté du nitrate de sodium par petites portions et après chaque addition on a fait une analyse thermique On a vu la température correspondant à la brisure de la courbe de refroidissement s'abaisser, descendre franchement au-dessous de 9°7, atteindre sensiblement 5° puis remonter à 9°3 et se fixer à cette dernière température.

Ces phénomènes ne peuvent s'expliquer que par l'intervention, en dehors des sels simples, d'une phase solide dont le domaine d'existence est situé vers les basses températures. Nous l'avons recherchée à 0°.

Isotherme de 0°.

L'isotherme de 0° est représentée sur la figure 2; on voit qu'elle est formée de trois branches AC, CE, EB. Les points C et E représentent chacun une solution saturée de deux phases solides; il intervient donc à 0° trois phases solides et la branche CE correspond à la nouvelle phase.

L'existence des solutions C et E (solutions constautes) a été mise en évidence par la méthode des densités, méthode que nous avons

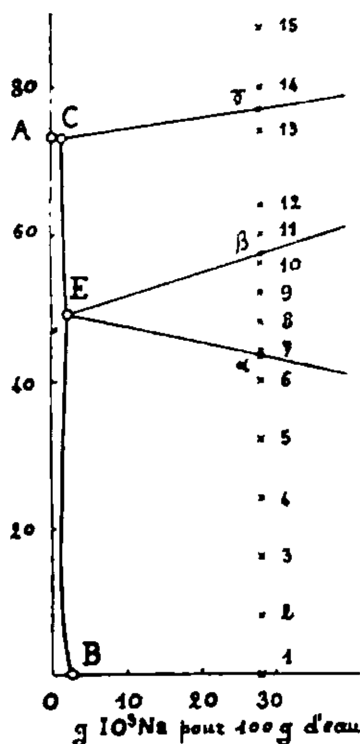


Fig 2

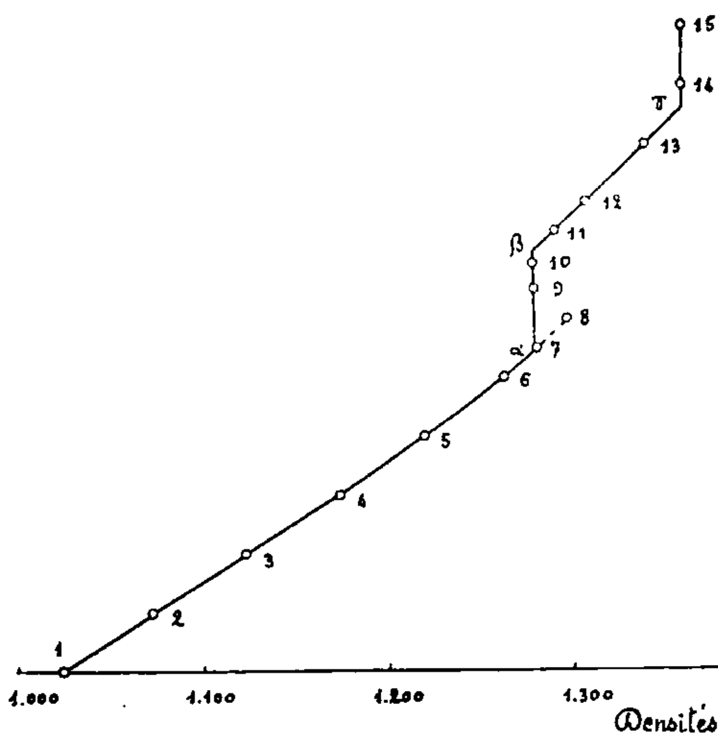


Fig 3

TA[illegible]

Sy[illegible]

Température	Poids spécifique	H^2O	NO^3[illegible]
		pour [illegible]	
0°	1.357	57.5	42.
	1.360	57.3	41.
	1.351	58.4	40.
	1.286	65.3	33.
	1.278	66.2	32.
	1.251	69.1	29.
5°	1.373	56.0	42.
	1.300	63.9	34.
10° métastable	1.388		
9,7 interpolé	1.387	54.6	43.[illegible]
10	1 388	54.4	43.[illegible]
15 interpolé	1.144	81.3	15.[illegible]
20	1.405	52.2	45.[illegible]
30	1.423	49.8	47.[illegible]
35	1.432		
40	1.442	47.5	49.[illegible]
50 métastable	1.462		
41,5 interpolé	1.445	47.2	50.[illegible]
35 métastable	1.435		
50	1.458	45.4	51.[illegible]
60	1.474	43.2	53.[illegible]
70	1.491	41.2	55.[illegible]
80	1.509	38.9	57.[illegible]
90	1.528	36.8	59.[illegible]
100	1.519	34.6	61.[illegible]
15°	1.096	87.5	9.[illegible]
15	1.116	84.8	12.[illegible]
15	1.138	82.1	15.[illegible]
15 métastable	1.170	78.1	18.[illegible]
15	1.164	78.8	18.[illegible]
15 métastable	1.133	82.7	14.[illegible]
15 métastable	1.096	87.7	8.[illegible]

NO^3Na-IO^3Na.

O^3Na	NO^3Na	IO^3Na	Phases solides
lution	pour 100 gr. d'eau		
0.53	72.9	0.92	NO^3Na
0.82	73.0	1.43	NO^3Na + S.D
0.85	69.9	1.46	S.D
1.25	51.3	1.92	
1.34	49.1	2.02	S.D + $IO^3Na.5H^2O$
1.25	42.8	1.81	$IO^3Na.5H^2O$
1.28	76.4	2.28	NO^3Na + S.D
2.02	53.4	3.15	$IO^3Na.5H^2O$ + $IO^3Na.H^2O$ + S.D
2.04			NO^3Na + S.D
1.97	79.6	3.57	NO^3Na + $IO^3Na.H^2O$ + S.D
1.98	80.1	3.64	NO^3Na + $IO^3Na.H^2O$
2.95	19.5	3.63	$IO^3Na.5H^2O$ + $IO^3Na.H^2O$
2,14	87.6	4.11	
2.43	95.8	4.88	
2.58			NO^3Na + $IO^3Na.H^2O$
2.77	104.7	5.83	
3.24			
2.85	106.0	6.0	NO^3Na + $IO^3Na.H^2O$ + IO^3Na
2.85			
2.90	114.1	6.39	
2.97	124.4	6.87	
3.16	135.3	7.68	NO^3Na + IO^3Na
3.35	148.2	8.60	
3.60	162.3	9.79	
3.94	177.9	11.40	
3.05	10.8	3.49	$IO^3Na.5H^2O$
2.97	14.4	3.50	id.
2,95	18 3	3.60	id.
3.04	24.1	3.89	id.
2.85	23.3	3.62	$IO^3Na.H^2O$
3.03	17.2	3.66	id.
3.48	10.1	3.97	id.

fréquemment employée dans des cas plus compliqués (2) et dont nous allons montrer l'application sur ce cas simple.

On met en œuvre un mélange d'eau et d'iodate de sodium (eau 25 gr., iodate 7 gr.) représenté par le point 1; on agite quelques heures, on prélève la solution saturée à l'aide d'une pipette automatique de volume exactement connu (1 cm^3 environ), on pèse : d'où la densité. On vide la pipette dans le tube à expérience, on ajoute du nitrate de sodium (2 gr.), la composition du mélange contenu dans l'appareil est alors représentée par le point 2. On agite quelques heures, on détermine la densité et ainsi de suite. Les points numérotés de 1 à 15 représentent les compositions successives du contenu du tube à expériences.

Pour établir la figure 3, on a porté les densités en abscisses et en ordonnées les poids de nitrate (pour 100 gr. d'eau) contenus dans les mélanges successifs (le poids d'iodate pour 100 gr. d'eau reste constant). La courbe obtenue montre deux paliers de densité, ce qui prouve qu'il y a deux solutions, C et E, saturées chacune de deux phases solides. (La solution 8 correspond évidemment à un équilibre métastable.)

La méthode des densités pour rechercher les solutions constantes a, comme on le voit, l'avantage de ne nécessiter que des quantités assez faibles de matière et ne comporte pas d'analyses. Elle est souvent rapide; dans le cas actuel, la détermination des 15 points de la courbe des densités a été faite en moins de trois journées. (Pour chaque point, on faisait deux mesures pour s'assurer qu'on avait bien un état d'équilibre.)

La courbe étant déterminée, on voit immédiatement les quantités de matières qu'il faut mettre en œuvre pour obtenir à coup sûr l'une ou l'autre des solutions constantes; d'où, après analyse, les points C et E.

Remarque : Si l'on ne remettait pas dans le tube la solution après chaque mesure de densité, on obtiendrait une courbe analogue, présentant encore deux paliers, mais d'une interprétation un peu plus difficile. On est obligé d'opérer ainsi lorsqu'une cristallisation un peu abondante se produit dans le densimètre. C'est généralement le cas lorsque l'on travaille à chaud.

Nature des phases solides à 0°.

Nous pouvons d'abord obtenir des indications sur les phases solides en utilisant la courbe des densités.

Soit α, β, γ les extrémités des paliers de densité (Fig. 3); nous rappelons ces points sur la figure 2. La ligne E α doit passer par le point qui représente la phase à saturation suivant E B. Les lignes E β et C γ doivent se couper en un point figuratif de la nouvelle phase.

Les indications que l'on obtient ainsi peuvent n'être que grossières. On voit néanmoins que suivant BE la phase solide est très

(2) E. Cornec et H. Krombach, *Ann. d. chim.* (10), 1929, t. 12, p. 203.

probablement $IO^3Na.5H^2O$ et suivant EC un sel double hydraté. (Pour un sel anhydre les droites E β et C γ seraient parallèles.)

On a ensuite appliqué la méthode des restes. En se basant sur le résultat approximatif précédent, on met en œuvre des mélanges d'eau et des deux sels simples tels qu'ils fournissent des solutions l_1, l_2, l_3, voisines des solutions constantes et l'on détermine les compositions des restes (cristaux imprégnés d'eau-mère) r_1, r_2, r_3 (voir figure 4 établie par 100 gr. de solution).

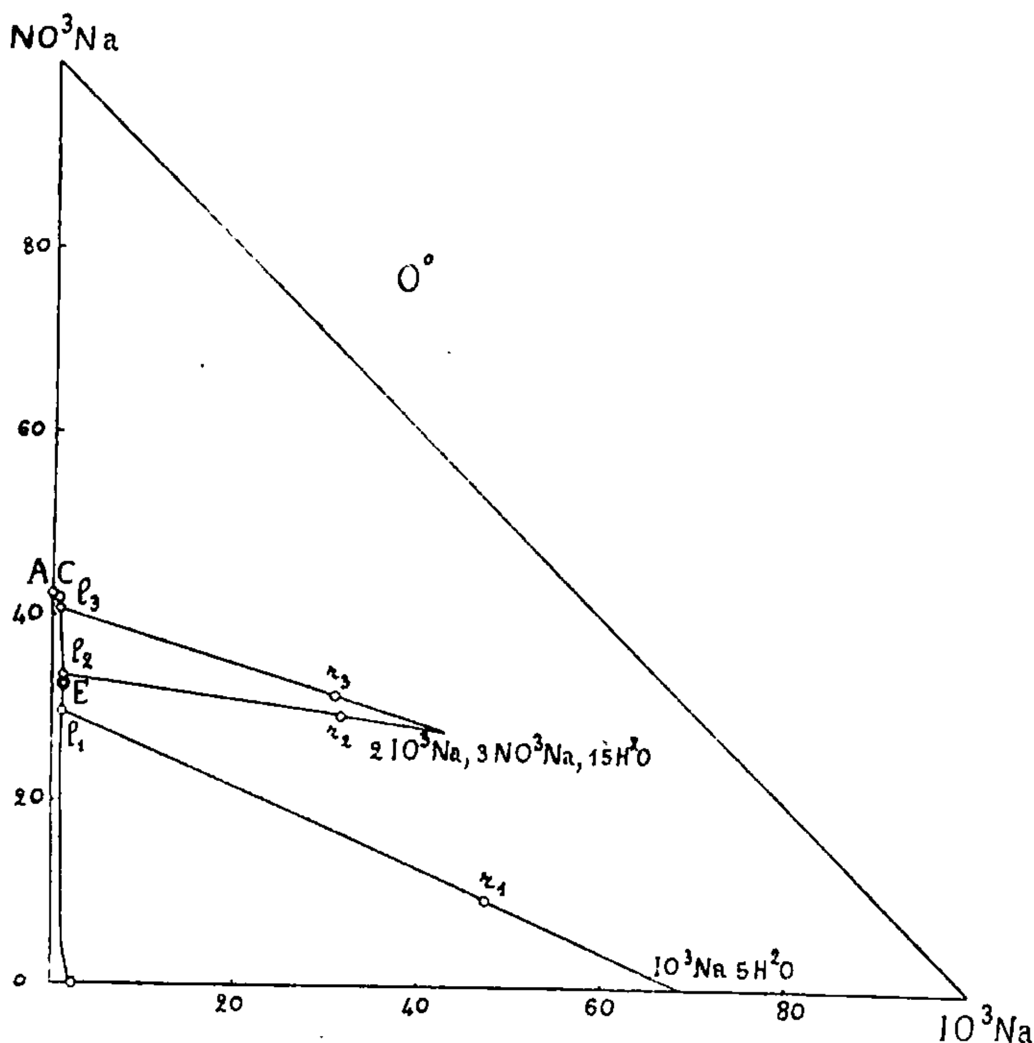


Fig 4

La ligne $l_1 r_1$ passe par le point $IO^3Na.5H^2O$, c'est bien ce sel qui existe comme phase solide pour toutes les solutions saturées de la courbe BE.

Le point représentatif du sel double est à l'intersection des droites l_2 r_2 et l_3 r_3. Comme ces deux droites se coupent sous un angle assez petit, on se trouve dans un cas défavorable pour appliquer la méthode des restes; les moindres erreurs expérimentales produisent un déplacement notable du point. En refaisant plusieurs fois les mêmes expériences, nous avons obtenu des positions nettement différentes. Il paraissait certain que le sel double renfermait l'iodate et le nitrate dans le rapport moléculaire de 2 à 3, mais il y avait doute sur le degré d'hydratation : $15 H^2O$ ou $16 H^2O$.

L'incertitude sur la position de l'intersection étant plus grande que celle que nous pouvions expliquer par les imperfections expérimentales, nous avons supposé qu'il se produisait le phénomène suivant. Lorsque l'on agite les sels simples avec de l'eau, les cristaux de sel double qui se forment emprisonnent une petite quantité des sels simples, surtout d'iodate, que l'on retrouve dans le reste si on le sépare de la solution au bout de quelques heures. Si au contraire on prolonge l'agitation pendant très longtemps, les cristaux de sels simples finissent par se dissoudre et le reste ne renferme que le sel double. Corrélativement, la composition de la solution doit varier rapidement pendant les premières heures, puis avec une très grande lenteur pendant longtemps et se fixer enfin ; c'est ce que l'expérience a confirmé.

Après 60 heures d'agitation rapide, nous avons obtenu le résultat suivant :

Solutions				Restes			
	H^2O	NO^3Na	IO^3Na		H^2O	NO^3Na	IO^3Na
l_2	65.27	33.48	1.25	r_2	39.18	29.21	31.61
l_3	58.36	40.79	0.85	r_3	37.72	31.44	30.84

Les droites $l_2\,r_2$ et $l_3\,r_3$ passent alors presque exactement par le point qui correspond à la formule :



$2IO^3Na,\ 3NO^3Na,\ 15H^2O$

Ce sel double est à solubilité non congruente, c'est-à-dire qu'il ne peut exister qu'en présence de solutions renfermant un très gros excès de nitrate de sodium ; à 0° il faut pour 2 mol. de IO^3Na au moins 113 mol. de NO^3Na.

Phases solides et domaine du sel double.

Reprenons maintenant la courbe I de la figure 1. Suivant la première branche qui s'étend de 0° à 9°,7, les deux phases saturantes ne sont pas le nitrate de sodium et l'iodate pentahydraté, comme nous l'avions d'abord supposé, mais le nitrate de sodium et le sel double.

Suivant la seconde branche (9°,7 à 41°5) les phases sont bien NO^3Na et IO^3Na, H^2O ; nous l'avons vérifié en déterminant la nature des phases solides en équilibre avec des solutions voisines de la solution saturée des deux sels ; nous avons opéré à 20° et employé la méthode des restes (Les cristaux de nitrate de sodium obtenus par évaporation lente d'une solution presque saturée d'iode ne

contenant que 0,015 0/0 d'iodate nous avons conclu à l'absence de cristaux mixtes).

En travaillant de la même manière à 50°, nous avons vu que les deux phases qui intervenaient le long de la troisième branche, 41°,5 à 100°, étaient bien NO^3Na et IO^3Na anhydre.

Au point à 41°,5, une solution saturée est en équilibre avec les trois solides NO^3Na, IO^3Na.$IO^3Na.H^2O$. Il part donc de ce point une ligne suivant laquelle les solutions sont en équilibre avec IO^3Na et $IO^3Na.H^2O$. Nous n'avons pas déterminé de points sur cette ligne qui aboutit nécessairement au point de transition, à 73°,4 de IO^3Na et $IO^3Na.H^2O$.

Le point à 9°,7 est la limite supérieure du domaine du sel double; les trois sels à saturation étant NO^3Na, $IO^3Na.H^2O$ et le sel double, il part de ce point une ligne de solutions saturées de $IO^3Na.H^2O$ et de sel double. Cette ligne, qui se dirige vers les basses températures, se termine avant 0°, puisqu'à cette température nous n'avons pas observé d'équilibres en présence d'iodate monohydraté. Au point d'arrêt, qui est la limite inférieure du domaine de l'iodate monohydraté, les deux autres phases solides sont $IO^3Na.5H^2O$ et le sel double.

Nous avons dit plus haut que le point de transition entre l'iodate à 5 H^2O et l'iodate mono s'abaisse de 19°,9 à 5° environ, puis remonte à 9°7 lorsque l'on ajoute progressivement du nitrate de sodium. Le minimum de température est la limite inférieure d'existence de l'iodate monohydraté.

Pour un mélange qui donne une température voisine du minimum, on observe une brisure dans la courbe de refroidissement, puis un palier dès que les trois solides : $IO^3Na.H^2O$ — $IO^3Na.5H^2O$ — sel double sont en présence. En opérant avec plusieurs mélanges et agitant mécaniquement, on a trouvé une température moyenne de 5°; à cette température on a prélevé la solution pour analyse.

Diagramme d'ensemble.

La perspective cavalière, de la figure 5, donne une vue d'ensemble des équilibres dans le système ternaire : eau-nitrate de sodium — iodate de sodium. Suivant les trois axes rectangulaires, on a porté la température, la concentration en iodate et la concentration en nitrate; les concentrations sont rapportées à 100 gr. de solution. La surface de cristallisation montre cinq faces correspondant aux solutions saturées d'un seul sel, sept lignes de deux sels et trois points de 3 sels.

Equilibres métastables.

Des équilibres métastables se produisent assez facilement dans ce système.

On voit sur la figure 1 deux points, situés sur des lignes en traits

interrompus et de part et d'autre du point de trois sels à 41°,5. Pour l'un (50°) la solution saturée de nitrate de sodium et d'iodate monohydraté était sursaturée d'iodate anhydre. Pour obtenir le second

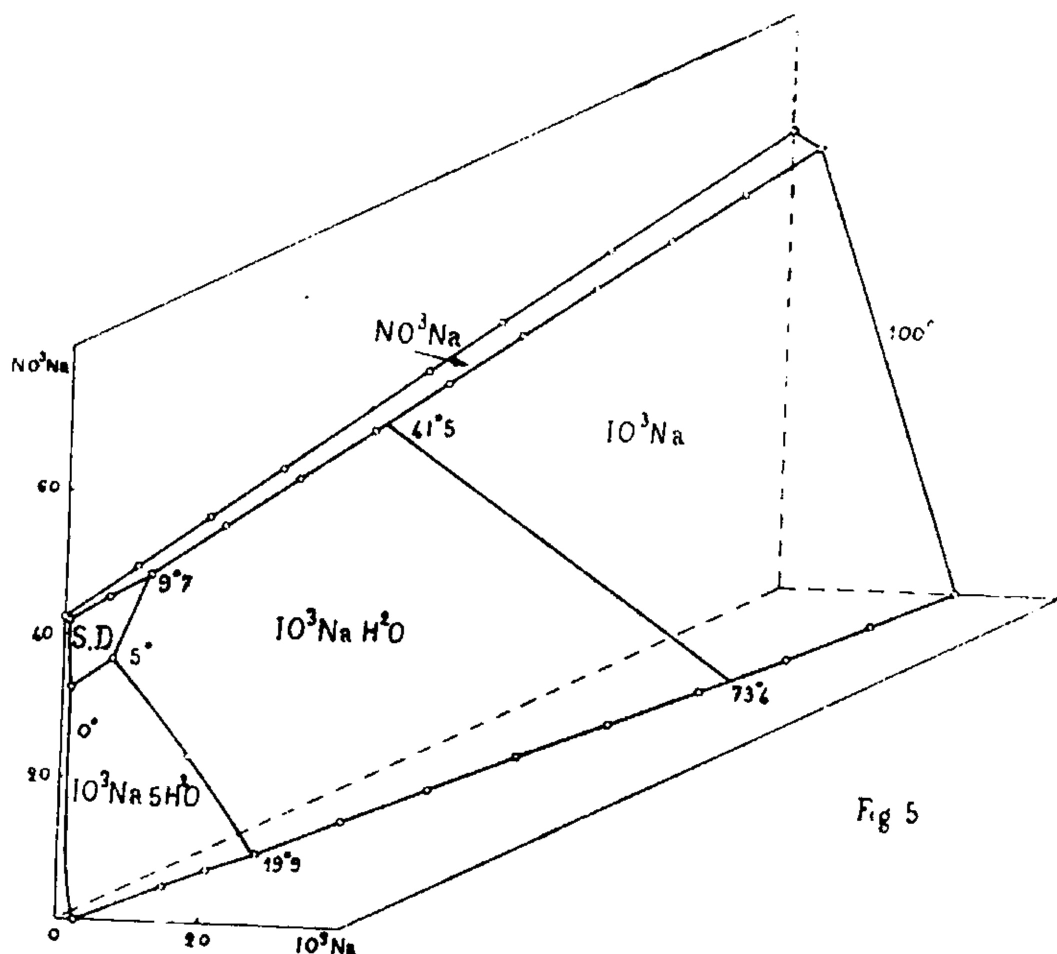


Fig 5

point, on a réalisé vers 100° un équilibre en présence de IO^3Na anhydre et de NO^3Na, puis on a refroidi et maintenu à 35° ; la sursaturation par rapport à l'iodate mono a subsisté pendant plus de 10 heures, malgré l'addition de germes pendant les dernières heures.

L'obtention facile de ces équilibres métastables explique l'impossibilité de déterminer par analyse thermique les points de transition à 73°,4 et à 41°,5, ainsi que des points sur la ligne qui les réunit.

Sans être aussi paresseuse que la transformation de l'iodate anhydre en iodate monohydraté, la transformation de ce dernier en pentahydrate est lente. On le voit nettement en faisant les analyses thermiques qui, pour cette raison, fournissent des valeurs un peu faibles. Cette lenteur nous a fait renoncer à déterminer la composition de la solution saturée de $IO^3Na.H^2O$ et $IO^3Na.5H^2O$, à 15°, par la méthode des densités, mais elle nous a permis de l'obtenir par intersection des deux branches d'isotherme relatives à ces deux sels, comme on le voit sur la figure 6.

Travail de Foote et Vance.

Foote et Vance ont publié, dans le numéro de novembre 1929 de l'*American Journal of Science* (3), un travail sur le système : Iodate de sodium — nitrate de sodium — eau.

L'exposé qui précède est celui que nous avons utilisé pour notre communication à la Société chimique le 1er février 1930 (4) à une époque où nous n'avions nécessairement pas connaissance de l'étude de Foote et Vance. Nous n'avons pu nous procurer ce travail que beaucoup plus tard.

Tandis que nous avions étudié le système depuis 100° jusqu'à

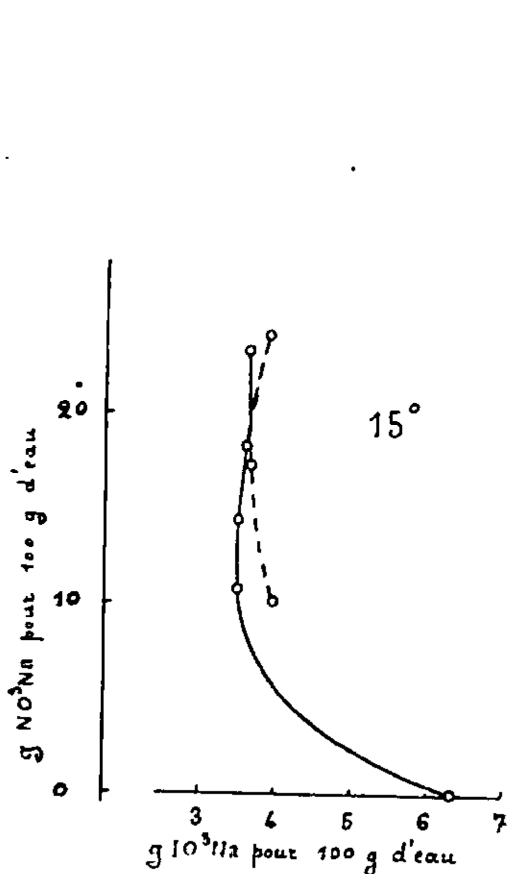


Fig 6

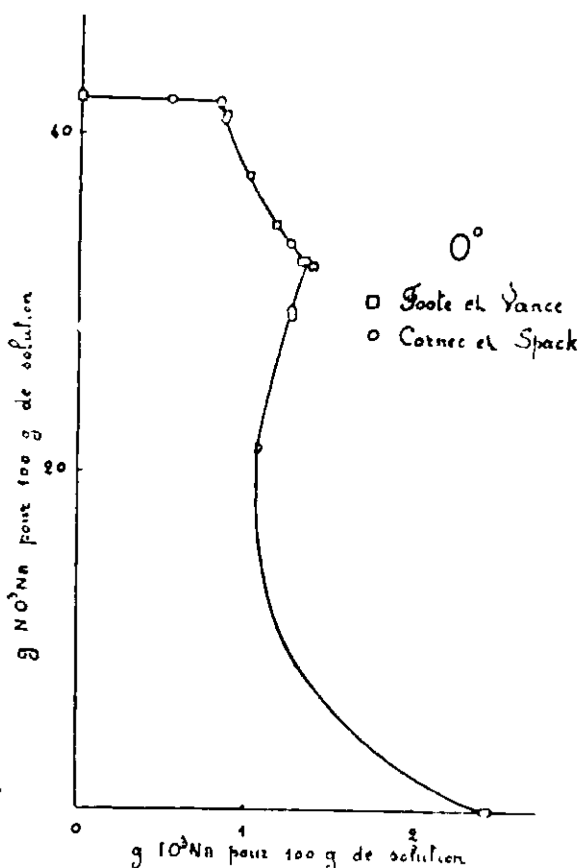


Fig 7

0°, Foote et Vance n'ont travaillé qu'entre 35° et 0° (isothermes à 0°, 8°, 25°, 35°), mais ils ont déterminé en plus les eutectiques.

Les mesures de solubilité de Foote et Vance sont en accord remarquable avec les nôtres ; on le voit en particulier en plaçant les points sur l'isotherme de 0° qui a été déterminé de part et d'autre (fig. 7, échelles très inégales). Ils donnent comme nous au sel double la formule $2IO^3Na, 3NO^3Na, 15H^2O$; comme nous, ils ont rencontré des difficultés en appliquant la méthode des restes.

(3) *Amer. J. of Sc.* 1929, t. **18**, p. 375-382.
(4) *Bull.*, 1930, t. **47**, p. 337.

Tandis que nous avons surmonté ces difficultés en prolongeant l'agitation, Foote et Vance préparent le sel double en refroidissant une solution chaude jusqu'à 0° et ils sèchent les cristaux dans une chambre froide. Le sel double ainsi obtenu est souillé par une petite quantité de nitrate de sodium.

Pour le point de trois sels où les phases saturantes sont : NO^3Na, $IO^3Na.H^2O$, sel double, Foote et Vance trouvent que la température est comprise entre 9°,45 et 10°,21 et ils adoptent la moyenne 9°,8; nous avons trouvé 9°,3 par analyse thermique et 9°,7 par intersection des courbes de solubilité.

Pour l'autre point de trois sels, la divergence est plus grande : Foote et Vance donnent 6°,6 (moyenne de 6°,77 et 6°,53) tandis que nous avons indiqué 5° (analyse thermique).

Nous pensons que la température de 5° est nettement trop faible; il nous paraît certain que la solution que nous avions prélevée à cette température était saturée seulement de $IO^3Na.5H^2O$ et de sel double. Nous croyons d'autre part que la température indiquée par Foote et Vance est un peu forte et que leur solution était saturée seulement d'iodate mono et de sel double.

Notre opinion résulte de l'examen de divers diagrammes sur lesquels nous avons fait figurer les compositions de Foote et Vance et les nôtres pour les solutions constantes aux diverses températures. D'après le diagramme températures-concentrations en nitrate, qui est le plus net, la température du point de trois sels nous paraît être très voisine de 6°.

Remarque. — Les minerais de nitrate de sodium du Chili qui ont une composition très complexe (NO^3, Cl, SO^4, ClO^4, B^4O^7; Na, K, Ca, Mg) renferment de l'iode à l'état d'iodate. Nous avons trouvé exceptionnellement 0,18 0/0 d'iode et souvent des valeurs voisines de 0,02 0/0. L'extraction du nitrate se faisant d'une manière cyclique, l'iode s'accumule dans les eaux-mères qui en renferment parfois jusqu'à 8 gr. au litre.

A partir du tableau II nous avons calculé, pour diverses températures, le nombre de grammes d'iode par litre de solution saturée de nitrate de sodium et d'iodate de sodium ou de sel double :

100°	80°	60°	40°	20°	10°	5°	0°
39,1	32,4	28,1	25,6	19,3	17,6	11,3	7,1

On voit que, sauf pour les basses températures, la teneur en iode est bien supérieure à celles des eaux-mères industrielles. Il est donc probable que si le sel double peut souiller le nitrate de sodium ce n'est que dans des cas exceptionnels (minerai riche en iode, refroissement très poussé des eaux-mères). Rappelons que nous avons vu que le nitrate de sodium et l'iodate de sodium ne donnent pas de cristaux mixtes.

On a souvent observé, dans l'industrie, que l'iode des minerais passait difficilement en solution et l'on a supposé que les lessives chaudes ou tièdes étaient pratiquement saturées d'iodate. Si cette hypothèse est exacte, la phase solide à saturation n'est pas l'iodate de sodium.

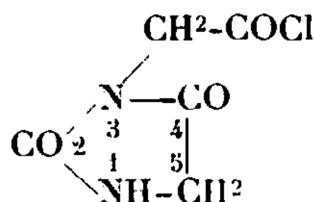
N° 57. — Sur le chlorure, les éthers, les amides de l'acide hydantoïne-3-acétique et la possibilité d'utiliser ces dérivés pour caractériser les alcools et les composés aminés; par MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ (avec la collaboration partielle de M. André A. POLICARD).

(12.2.1931.)

Avant nos propres recherches (1) on n'avait décrit que l'éther éthylique de l'acide hydantoïne-3-acétique et l'on ne connaissait ni le chlorure, ni les dérivés amidés de cet acide.

C'est cette lacune que nous nous sommes proposés de combler.

Chlorure d'hydantoïne-3-acétyle.



Ce composé prend aisément naissance par action du chlorure de thionyle sur l'acide hydantoïne-3-acétique. Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats est le suivant :

Dans un petit ballon tubulé bien sec, dont on obture provisoirement la tubulure latérale et qu'on surmonte d'un long tube de verre formant réfrigérant ascendant sommaire, on chauffe doucement, au bain-marie ou mieux à l'aide d'une lampe électrique, un mélange à poids égaux d'acide hydantoïne-3-acétique (PM = 158) et de chlorure de thionyle (PM = 119) ce qui représente un léger excès de ce dernier. La réaction ne tarde pas à se manifester par un dégagement régulier de gaz chlorhydrique et sulfureux tandis que la masse se liquéfie peu à peu. Au bout d'une demi-heure environ la chloruration est achevée et le ballon contient alors un liquide visqueux, légèrement coloré en jaune brun. A ce moment on transforme l'appareil en ballon distillatoire et on chasse l'excès de chlorure de thionyle dans le vide en chauffant le moins possible.

Le résidu ne tarde pas à se solidifier; malheureusement il est insoluble dans l'oxyde d'éthyle ainsi que dans le toluène ou le chloroforme et ne se dissout à froid que très faiblement dans le trichloréthylène ou dans le tétrachloréthane. Par contre il est assez soluble à chaud dans ce dernier solvant et se reprécipite par refroidissement. Si l'on tente alors d'isoler le dépôt cristallin, on constate qu'il est constitué par un mélange — en proportions variables suivant la vitesse avec laquelle on a opéré — d'acide hydantoïne-3-acétique et du chlorure correspondant.

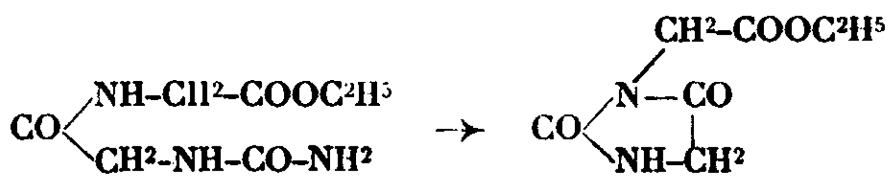
Le point de fusion ne peut donner aucune indication car ce chlo–

(1) R. Locquin et V. Cerchez, *C. R.*, 1929, t. 188 p. 177 et *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45 p. 201 et p. 332.

rure se décompose sous l'action de la chaleur. Eu raisou de son altérabilité à l'air on ne peut songer à l'isoler à l'état rigoureusement pur pour l'analyse mais on peut l'employer tel quel, soit à l'état solide brut, soit en solution dans le tétrachloroéthane tiède, pour le faire réagir sur différents corps et obtenir ainsi des éthers, des amides etc... qui seront décrits plus loin et dont la formation indique qu'on avait effectivement affaire au chlorure d'hydantoïne-3-acétyle.

Ethers de l'acide hydantoïne-3-acétique.

Grănacher et Landolt (2) ont relaté que l'acide hydantoïne-3-acétique est très facilement étherifiable et que, par chauffage pendant 3 h. à 180° avec environ 15 fois son poids d'alcool ordinaire, on le transforme avec un bon rendement en l'éther éthylique correspondant que les mêmes auteurs ont aussi obtenu en chauffant, au dessus de son point de fusion, l'éther éthylique de la carbamidoglycylglycine, lequel subit ainsi une transformation profonde :



Aucun autre éther de l'acide hydantoïne-3-acétique n'avait été préparé et cependant nous avons reconnu que la facilité avec laquelle cet acide s'éthérifie est en quelque sorte une de ses propriétés spécifiques. Il suffit en effet de le chauffer. à la température du bain-marie, avec la plupart des alcools homologues supérieurs de l'alcool éthylique pour donner lieu à une éthérification plus ou moins complète.

Comme dans tous les cas analogues, cette dernière est beaucoup plus rapide si l'on prend soin d'ajouter du gaz chlorhydrique au mélange d'acide hydantoïne-3-acétique et de l'alcool en jeu.

Par exemple, ainsi que nous avons déjà eu l'occasion de le dire antérieurement, on prépare aisément l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle en faisant bouillir à reflux jusqu'à dissolution totale un mélange d'acide hydantoïne-3-acétique (1 partie) et d'alcool absolu (10 parties) additionné de quelques gouttes d'alcool absolu préalablement saturé de gaz chlorhydrique. Par refroidissement tout le contenu du ballon se prend en une masse pâteuse qui, par recristallisation dans l'alcool absolu, abandonne l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle à l'état pur sous forme de fines aiguilles feutrées fondant nettement à 119-120°, point de fusion qu'avaient déjà indiqué Grănacher et Landolt.

Il n'est pas plus difficile d'obtenir les éthers correspondants aux alcools *n-propylique*, *butyliques*, *isoamylique*, *octylique secondaire*, *benzylique* etc... ainsi que ceux du *cyclohexanol* et du *phénol* mais il est alors préférable de faire intervenir une plus grande quantité

(2) Grănacher et Landolt, *Helv. chim. Acta*, 1927, t. 10 p. 805.

de gaz chlorhydrique, par exemple en saturant de ce gaz le mélange d'acide hydantoïne-3-acétique et de l'alcool envisagé.

Les éthers que l'on obtient ainsi étant en général très peu solubles dans le milieu où ils ont pris naissance cristallisent par simple refroidissement de la masse. Après essorage du précipité on obtient un nouveau dépôt par évaporation du filtrat dans le vide et l'on fait recristalliser le tout. Les rendements sont quantitatifs.

On devine aisément qu'on arrive au même résultat par action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur les différents alcools. Dans ce cas, l'opération se réalise pour le mieux en prenant la quantité théoriquement nécessaire de chlorure, en solution tétrachloroéthanique tiède, qu'on fait tomber dans l'alcool choisi préalablement dilué lui-même dans du tétrachloréthane ou dans l'oxyde d'éthyle anhydre. L'addition d'un peu de pyridine anhydre destinée à fixer l'acide chlorhydrique libéré peut être parfois avantageuse. Quand la réaction est terminée on se débarrasse, s'il y a lieu, des sels de pyridine par lavage à l'acide chlorhydrique dilué puis on chasse les dissolvants dans le vide et on fait recristalliser le résidu.

Ce dernier mode opératoire est même tout à fait recommandable dans certains cas, entre autres pour préparer l'éther hydantoïne-3-acétique du *cholestérol* (ou cholestérine), alcool secondaire en $C^{27}H^{46}O$ dont la constitution est encore discutée et dont les dérivés cristallisés sont le plus souvent doués d'une très grande solubilité dans les dissolvants organiques usuels.

Avec le *géraniol* et avec le *citronellol* nous avons également obtenu des éthers partiellement solides mais en raison de leur extrême solubilité dans les divers solvants nous n'avons pu les amener à un degré suffisant de pureté pour les décrire. Nous ajouterons enfin que par aucun des procédés sus-visés nous n'avons pu éthérifier l'acide hydantoïne-3-acétique avec l'*alcool méthylique* et que pour obtenir l'hydantoïne-3-acétate de méthyle nous avons dû faire agir le diazométhane sur une solution acétonique de l'acide.

A l'exception de ceux qui correspondent au géraniol et au citronellol, les différents éthers hydantoïne-3-acétiques que nous avons préparés se sont présentés sous l'aspect de corps bien cristallisés et très facilement purifiables. Leur point de fusion est en général très net et relativement élevé ainsi que le montre le tableau récapitulatif suivant :

Hydantoïne acétate	P.F.	Hydantoïne acétate	P.F.
De méthyle (*) (3)	91°	D'isoamyle	100°
D'éthyle	119	D'octyle second.	84
De *n*-propyle	116	De cyclohexyle	184
De *n*-butyle (*)	95	De benzyle (*)	142
D'isobutyle	124	De phényle (*)	205-206°
De butyle second. (*)	142	De cholestéryle (*)	304-305

On voit par les chiffres ci-dessus que les éthers des 3 alcools

(3) Les noms suivis d'un astérisque sont ceux des composés préparés par M. André A. Policard que nous sommes heureux de remercier ici.

butyliques isomères sont nettement différenciés et que ceux des alcools isoamylique et octylique secondaire possèdent encore des points de fusion qui ne sont pas trop bas, fait particulièrement intéressant quand on songe au peu de tendance à la cristallisation que présentent ordinairement les dérivés de ces derniers alcools.

D'autre part, il est facile de se rendre compte, par comparaison avec les autres dérivés connus des divers alcools que, par leur solubilité et leur température de fusion, les hydantoïne-3-acétates sont les éthers qui se rapprochent le plus des allophanates.

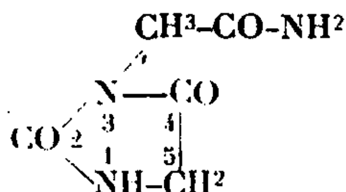
Si en dehors de ces considérations on tient compte de ce fait que, par simple hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique dilué bouillant, les éthers de l'acide hydantoïne-3-acétique se prêtent aisément, non seulement à la régénération de l'alcool mais encore à celle de l'acide dont ils sont constitués, on pressent immédiatement qu'*ils représentent des dérivés utilisables pour la caractérisation et l'identification des alcools, primaires ou secondaires tout au moins, ainsi que de certains phénols*. Leur formation est incontestablement plus économique et moins compliquée que celle des semicarbazones de pyruvates (4). Par contre, pour la caractérisation des alcools tertiaires et des alcools terpéniques tels que le géraniol, ils ne sauraient remplacer les allophanates (5).

Pour terminer ce qui a trait aux propriétés des éthers de l'acide hydantoïne-3-acétique, nous ferons remarquer qu'il ne nous a pas été possible de réduire l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle par le sodium et l'alcool absolu (procédé Bouveault et Blanc) dans le but de transformer le groupement fonctionnel $-COOC^2H^5$ en groupement fonctionnel alcool primaire $-CH^2OH$, ce traitement provoquant une ouverture de la chaîne et une dislocation profonde de la molécule.

Enfin, bien que sous l'influence de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique ou sous l'influence du sodium en fils en milieu benzénique, les éthers (éthylique ou isoamylique par ex.) de l'acide hydantoïne-3-acétique semblent donner un dérivé sodé normal, décomposable par l'eau acidulée avec régénération intégrale de l'éther initial, il ne nous a pas été permis d'obtenir des dérivés substitués dans la position 5 du noyau par action d'un iodure alcoolique tel que l'iodure d'isobutyle sur le dérivé sodé en question, aucune combinaison n'ayant lieu dans ces conditions.

Dérivés amidés de l'acide hydantoïne-3-acétique.

Nous avons exposé dans un mémoire antérieur qu'on peut isoler une faible proportion d'*hydantoïne-3-acétamide* :



fondant à 225-226°

(4) Bouveault *C. R.*, 1904, t. **138** p. 984

(5) Behal *Bull. Soc. chim.*, 1912, t. **11** p. 94 et t. **25** p. 452-478.

du produit de l'action de l'ammoniaque aqueuse en solution très concentrée sur l'éther hydantoïne-3-acétique. Nous avons obtenu *(loc. cit.)* plus commodément et beaucoup plus abondamment le même composé en faisant arriver un courant de gaz ammoniac bien sec dans une solution tétrachloroéthanique de chlorure d'hydantoïne-3-acétyle. Mais, la réaction étant extrêmement vive et donnant lieu à une obturation du tube abducteur, il est plus recommandable de faire tomber par petites portions, en agitant et en refroidissant constamment, la solution tétrachloroéthanique de chlorure d'acide dans une solution (saturée à la température de 0°) de gaz ammoniac dans l'oxyde d'éthyle anhydre. Les rendements sont alors très satisfaisants et l'on sépare aisément par cristallisation l'amide fondant à 225-226° du chlorhydrate d'ammoniaqne qui prend naissance simultanément. Il importe toutefois d'opérer en l'absence complète d'eau ou d'humidité sous peine de donner lieu, en même temps, à la formation de carbamidodiacétamide $CO(NH-CH^2-CONH^2)^2$ fondant, comme l'on sait, vers 260° avec décomposition et représentant le produit principal de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle.

En remplaçant l'ammoniac par des solutions éthérées de divers composés aminés (méthylamine, aniline, pipéridine, pyrazolines, etc...) on obtient d'une façon analogue les différents dérivés amidés correspondants, mais il est alors indiqué d'additionner la solution éthérée du corps basique de la quantité équivalente (1 mol.) de pyridine anhydre destinée à fixer l'acide chlorhydrique libéré et à éviter ainsi que la moitié du composé aminé mis en œuvre ne soit simplement transformée en chlorhydrate. On abandonne alors le tout pendant quelques heures et par un traitement approprié qui sera décrit dans un des mémoires suivants on sépare enfin le dérivé amidé qui s'est formé et dont le rendement dépasse ordinairement 50 0/0 de la théorie.

Les dérivés amidés de l'acide hydantoïne-3-acétique sont des corps généralement bien cristallisés et de purification facile. Aucun d'eux n'avait encore été obtenu.

Voici, avec leurs points de fusion respectifs, la liste des corps que nous avons préparés :

Amide dérivant de	P.F.
L'ammoniac	225-226°
La monométhylamine (*) (3)	223°
L'aniline	215°
La benzylamiue	209-210°
La métaxylidine-1-3-4 (*)	212°
La pipéridine	168°
L'aminoacétate d'éthyle	168°
L'amino-malonate d'éthyle	172-173°
La méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline	185°

Etant donné que la préparation du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle est relativement aisée et que la réaction de ce corps avec les composés basiques s'effectue d'une façon satisfaisante, même sur de petites quantités de matière, *cette formation d'amides de l'acide hydantoïne-3-acétique pourrait à l'occasion servir comme moyen de caractériser et d'identifier certains corps aminés.*

Elle semble en particulier tout à fait indiquée pour la caractérisation des pyrazolines dont, comme l'on sait (6) il est parfois difficile d'obtenir des dérivés cristallisés présentant un point de fusion net.

Toutefois elle ne présente pas le caractère de généralité qu'on pourrait lui supposer, à tel point que, malgré toutes nos tentatives, nous n'avons pu préparer de la sorte les amides correspondants à la diéthylamine et à la phénylhydrazine.

On trouvera dans les trois mémoires qui suivent la description détaillée des différents corps auxquels nous avons fait allusion dans ces pages.

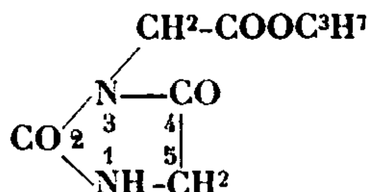
(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale.)

N° 58. — Sur quelques éthers de l'acide hydantoïne-3-acétique; par M. V. CERCHEZ.

(12.2.1931.)

Voici la description des corps que nous avons obtenus par application des procédés auxquels nous avons fait allusion dans le mémoire précédent :

Hydantoïne-3-acétate de n-propyle.

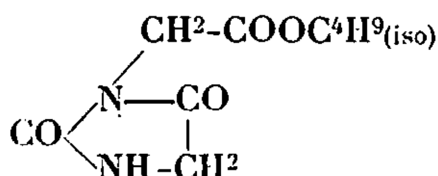


Obtenu à partir de l'acide hydantoïne-3-acétique et de l'alcool propylique en présence de gaz chlorhydrique, il constitue de fines aiguilles feutrées qui, cristallisées dans un mélange de benzène et de pétrole 60°-80°, fondent à 116°. — Elles sont insolubles dans le pétrole 60°-80°, peu solubles dans l'éther et dans le benzène, assez solubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool absolu.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^{12}O^4N^2$: C 0/0, 48,0; H 0/0, 6,0; N 0/0, 14,0. — Trouvé : C 0/0, 47,73; H 0/0, 6,24; N 0/0, 14,20.

(6) R. Locquin et R. Heilmann *C. R.*, 1925, t. 180 p. 1757 et *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45 p. 543 à 553.

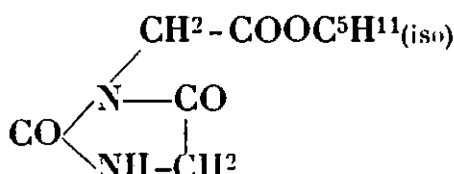
Hydantoïne-3-acétate d'isobutyle.



Lorsqu'on réalise l'éthérification de l'acide hydantoïne-3-acétique par l'alcool isobutylique saturé de gaz chlorhydrique, on obtient finalement, après recristallisation dans un mélange de benzène et de pétrole, des aiguilles fondant à 124°, constituées par l'éther isobutylique. — Ce corps est insoluble dans le pétrole 60°-80°, très peu soluble dans l'éther, peu soluble dans le benzène et très soluble dans l'alcool absolu. Il ne se dissout dans l'eau qu'à ébullition de cette dernière et recristallise par refroidissement.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{14}O^4N^2$: C 0/0, 50,5; H 0/0, 6,5; N 0/0, 13,1 — Trouvé : C 0/0, 50,56 ; H 0/0, 6,42; N 0/0, 13,31.

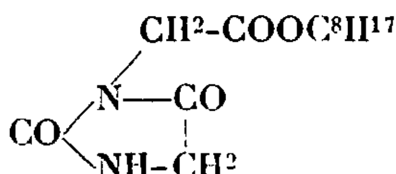
Hydantoïne-3-acétate d'isoamyle (ordinaire).



Préparé comme son homologue inférieur à partir de l'alcool isoamylique du commerce (1), l'éther ainsi obtenu se dépose d'un mélange de benzène et de pétrole 60°-80° en belles paillettes qui fondent à 104° — Elles sont insolubles dans le pétrole 60°-80°, assez solubles dans l'éther anhydre, plus encore dans le benzène et très solubles dans l'alcool absolu. — On peut les dissoudre dans l'eau bouillante d'où elles reprécipitent par refroidissement.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4N^2$: C 0/0, 52,6; H 0/0, 7,0; N 0/0, 12,3 — Trouvé : C 0/0, 52,62; H 0/0, 7,24; N 0/0, 12,52.

Hydantoïne-3-acétate d'octyle secondaire.



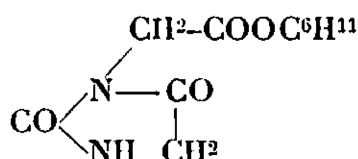
Malgré son poids moléculaire élevé et sa fonction alcool secondaire, l'alcool octylique se prête encore assez bien à l'éthérification

(1) Nous spécifions l'origine de l'alcool employé parce que l'alcool iso-amylique rigoureusement pur aurait peut-être fourni un éther présentant un point de fusion légèrement plus élevé. (Cf. R. Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 599.)

par les procédés que nous avons appliqués dans les cas précédents. La tendance à la cristallisation de l'éther obtenu est moindre que celle des autres éthers; cependant après les traitements habituels on arrive à obtenir, après recristallisation dans un mélange d'oxyde d'éthyle anhydre et de pétrole 60°-80°, des petites paillettes qui fondent à 84°. — Elles sont solubles dans tous les solvants organiques, y compris le pétrole 60°-80° à chaud, et insolubles dans l'eau.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^{4}N^{2}$: C 0/0, 57,8; H 0/0, 8,1 ; N 0/0, 10,4. — Trouvé : C 0/0, 56,61 ; H 0/0, 8,25 ; N 0/0, 10,37.

Hydantoïne-3-acétate de cyclohexyle.



Bien qu'étant un alcool secondaire, le cyclohexanol éthérifie l'acide hydantoïne-3-acétique tout aussi bien qu'un alcool primaire.

L'éther cristallise en paillettes fusibles à 184°. Il est insoluble dans le pétrole 60°-80 et dans l'eau; très peu soluble dans l'oxyde d'éthyle, peu soluble dans le benzène, mais très soluble dans l'alcool absolu.

Analyse. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O^{4}N^{2}$: C 0/0, 55,0; H 0/0, 6,7; N 0/0, 11,6. — Trouvé : C 0/0, 55,05; H 0/0, 6,79; N 0/0, 11,33.

N° 59. — Sur quelques dérivés amidés de l'acide hydantoïne-3-acétique; par M. V. CERCHEZ.

(12.2.1931.)

On a vu dans un des mémoires précédents que le chlorure de l'acide hydantoïne-3-acétique, en solution dans le tétrachloroéthane, réagit sur les composés aminés (additionnés ou non de pyridine) pour fournir normalement les dérivés amidés correspondants.

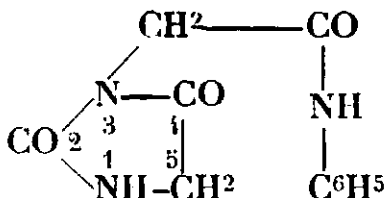
Lorsque la réaction est terminée on sépare l'amide qui a pris naissance des autres substances avec lesquelles il se trouve mélangé (chlorhydrate de la base ou chlorhydrate de pyridine) par un traitement qui varie suivant la nature des corps auxquels on a affaire et en particulier suivant qu'ils sont solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel.

Dans le premier cas on soumet le contenu du ballon à un courant de vapeur d'eau qui a pour but d'éliminer le tétrachloroéthane et après avoir filtré la solution aqueuse on la concentre au bain-marie pour provoquer la cristallisation de l'amide et se débarrasser ainsi des impuretés.

Dans le second cas, c'est-à-dire quand on a affaire à des corps insolubles dans le milieu réactionnel, on ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorhydrate formé et s'il y a lieu on essore l'amide qui peut être partiellement insoluble dans l'eau, puis on épuise le liquide aqueux à l'oxyde d'éthyle pour enlever le tétrachloro-éthane et le concentre finalement au bain-marie jusqu'à ce que l'amide qui était restée en solution cristallise par refroidissement. Il ne reste plus alors qu'à purifier, par une nouvelle cristallisation dans un solvant convenable, les divers dépôts ainsi obtenus.

Par application de ce procédé nous avons préparé les composés suivants :

Hydantoïne-3-acétanilide.



On peut l'obtenir en ajoutant le chlorure d'acide brut (préparé à partir de 2 gr. d'acide hydantoïne-3-acétique) à une solution de 1gr,5 d'aniline (env. 2 mol.) dans 30 gr. de toluène.

En chauffant un peu au bain-marie on provoque une vive réaction et le contenu du ballon se prend en une masse solide jaunâtre. On abandonne alors le tout pendant vingt-quatre heures au repos à la température ordinaire, ajoute ensuite de l'eau et fait bouillir pour chasser le toluène. Par refroidissement se dépose un abondant précipité qu'on essore et fait cristalliser dans beaucoup d'alcool. — On obtient ainsi des petites paillettes brillantes, légèrement colorées en jaune, qui fondent à 213°-214°.

Après décoloration sur du noir végétal et recristallisation dans l'eau, le produit est blanc et fond nettement à 215° sans charbonner.

Un autre mode opératoire consiste à partir d'une solution d'aniline et de pyridine (mol. à mol.) dans l'éther anhydre, à laquelle on ajoute par petites portions la quantité calculée de chlorure d'hydantoïne-3-acétyle solide obtenu par cristallisation dans le tétrachloro-éthane. La réaction est très énergique, l'introduction du chlorure étant accompagnée d'une sorte de crépitement et provoquant une notable élévation de température. Le dépôt formé est ensuite essoré, lavé avec un peu d'eau pour éliminer le chlorhydrate de pyridine, décoloré sur du noir végétal et recristallisé dans l'eau. On obtient des paillettes brillantes fondant nettement à 215° comme dans le cas précédent.

On peut encore faire réagir le chlorure d'acide sur l'aniline en milieu aqueux alcalin suivant la méthode Schotten-Baumann.

On laisse alors tomber par petites portions et en agitant constamment, un excès de chlorure d'acide solide dans la quantité correspondante d'aniline surnageant une solution de bicarbonate de sodium. La réaction est vive comme dans les cas précédents.

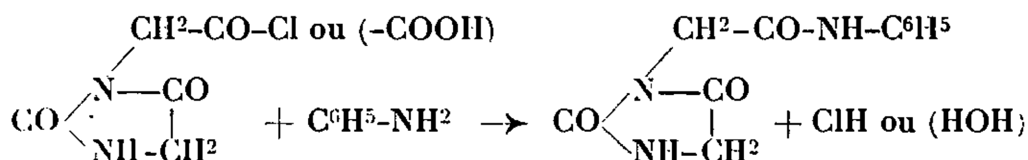
L'anilide se dépose et on l'essore. Ce procédé fournit un produit très propre qui n'a pas besoin d'être décoloré au moyen du noir végétal et qui fond également à 215°, après recristallisation dans l'eau.

Enfin le même produit peut également être obtenu directement à partir de l'acide hydantoïne-3-acétique et de l'aniline sous la simple action de la chaleur.

A cet effet, le sel d'aniline est chauffé à sec au bain d'huile pendant plusieurs heures à 150°, température qui ne doit pas être dépassée sous peine de provoquer une décomposition. Le dépôt brun qui reste ainsi dans le ballon est alors additionné d'eau qu'on fait bouillir pour chasser l'excès d'aniline. On décolore ensuite avec du noir végétal et par refroidissement se déposent de fines paillettes fondant à 215° et en tous points identiques à celles que nous avions préparées par les autres procédés.

Le mélange des différents échantillons ainsi obtenus présente d'ailleurs le même point de fusion.

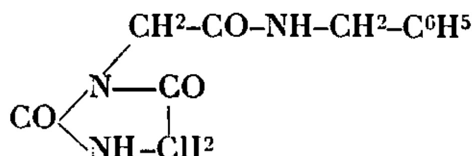
Ainsi qu'en témoigne l'analyse, ce produit fondant nettement à 215° sans charbonner, est constitué par l'anilide formé suivant l'équation :



Cet anilide est insoluble dans l'éther, dans le benzène et dans l'eau froide, soluble dans l'eau à ébullition d'où il reprécipite par refroidissement. Il se dissout assez bien dans l'alcool et très facilement dans la pyridine.

Analyse. — Calculé pour $C^{11}H^{11}O^{3}N^{3}$: C 0/0, 56,6 ; H 0/0, 4,7 ; N 0/0, 18,0. — Trouvé : C 0/0, 56,61 ; H 0/0, 4,93 ; N 0/0, 17,84.

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur la benzylamine.



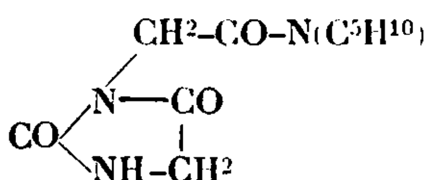
A un mélange de 1^{gr},1 de benzylamine (1/100 M) et de 0^{gr},8 de pyridine (1/100 M) dans l'éther anhydre on ajoute, par petites portions, une solution tétrachloroéthanique de chlorure d'acide préparé à partir de 1^{gr},6 d'acide hydantoïne-3-acétique.

Quand la réaction est finie, on chasse par la vapeur d'eau le tétrachloroéthane, puis on concentre la solution aqueuse. Par refroidissement l'amide cristallise.

Après une recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient de fines aiguilles qui fondent à 209°-210°; elles ne sont solubles qu'à chaud dans l'eau et un peu moins dans l'alcool d'où elles recristallisent par refroidissement. Elles sont insolubles dans l'éther et dans le benzène.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{13}O^3N^3$: C 0/0, 58,8; H 0/0, 5,8; N 0/0, 17,0. — Trouvé : C 0/0, 58,19; H 0/0, 5,44; N 0/0, 17,06.

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur la pipéridine.

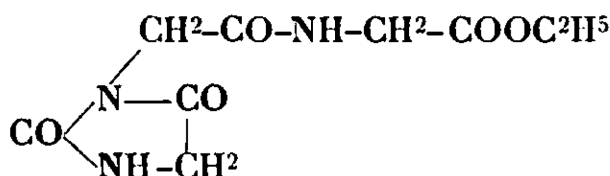


On prépare le chlorure d'acide à partir de 1gr,6 d'acide hydantoïne-3-acétique (1/100 M); on le dissout dans du tétrachloroéthane et on ajoute peu à peu cette solution à 1gr,7 de pipéridine (2/100 M) dissoute elle-même dans de l'éther anhydre.

La réaction est vive, au point de provoquer des projections et un dépôt solide apparaît. Quand la réaction est finie, on ajoute de l'eau ce qui provoque une dissolution totale du dépôt solide. La solution aqueuse est alors épuisée à l'éther (ce qui n'enlève que le tétrachloréthane) puis évaporée à sec dans le vide. Le résidu est ensuite cristallisé dans l'alcool absolu. On obtient ainsi de grands cristaux prismatiques qui fondent à 168°. Ils sont insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{15}O^3N^3$: C 0/0, 53,3; H 0/0, 6.7; N 0/0, 18,7. — Trouvé : C 0/0, 53,11; H 0/0, 6,89; N 0/0, 18,87.

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur l'aminoacétate d'éthyle.



Le composé dont la formule figure ci-dessus s'obtient aisément en faisant réagir le chlorure d'acide obtenu à partir de 2gr,4 d'acide (1,5/100 M) en solution tétrachloroéthanique sur un mélange d'aminoacétate d'éthyle brut (2gr,5) et de pyridine (1gr,2) au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre.

Après un traitement identique à celui indiqué dans les cas précédents, on obtient le produit normal de condensation lequel, par cristallisation dans l'eau, se dépose en petites aiguilles fondant

à 168°, insolubles dans l'éther, très peu solubles dans le benzène, solubles à chaud seulement dans l'alcool et dans l'eau et recristallisant par refroidissement de ces solvants.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{13}O^5N^3$: C 0/0, 44,4; H 0/0, 5,3; N 0/0, 17,3. — Trouvé : C 0/0, 44,20; H 0/0, 5,43; N 0/0, 17,2.

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur l'aminomalonate d'éthyle.

```
          CH²-CO-NH-CH(COOC²H⁵)²
         /
       ,N—CO
   CO<     |
       `NH-CH²
```

L'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle (1 M) sur l'aminomalonate d'éthyle (1 ou 2 M) en présence ou non de pyridine conduit, en suivant le même mode opératoire que dans les cas précédents, au produit normal de condensation. Cristallisé dans l'alcool absolu, il se présente sous la forme de fines aiguilles soyeuses qui fondent à 172°-173. Elles sont insolubles dans l'éther, solubles à chaud dans le benzène, dans l'alcool et dans l'eau et recristallisent par refroidissement.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{17}O^7N^4$: C 0/0, 45,7; H 0/0, 5,4 ; N 0/0, 13,3. — Trouvé : C 0/0, 45,59; H 0/0, 5,59; N 0/0, 13,40

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline (1).

```
                                      ,CH³
          CH²-CO-N—CH-CH<
         /           |   |       `CH³
       ,N—CO         |  CH²
   CO<     |         |   |
       `NH-CH²       N==C-CH³
```

Le chlorure d'acide préparé à partir de 2gr,4 d'acide (1,5/100 M), préalablement dissous dans le tétrachloréthane, est introduit dans un petit ballon contenant 2 gr. de pyrazoline (1,5/100 M) et 1gr,2 de pyridine (1,5/100 M) dans de l'oxyde d'éthyle anhydre. Au bout de vingt-quatre heures on ajoute de l'eau et épuise à l'éther pour éliminer la pyrazoline qui n'aurait pas réagi. — La solution aqueuse est ensuite évaporée à sec dans le vide et le résidu redissous dans l'eau. Par concentration de la solution aqueuse filtrée sur du noir végétal, on obtient le produit de condensation, cristallisant en petites tablettes qui fondent à 185°. Elles sont insolubles dans

(1) Obtenue elle-même à partir de l'isobutylidène acétone et de l'hydrazine.

l'éther et dans le benzène, assez peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool absolu.

Si, à la fin de la réaction, on n'ajoute pas une quantité suffisante d'eau, le produit ne se dissout pas entièrement, on peut alors l'essorer et le faire cristalliser séparément.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^{3}N^{4}$: C 0/0, 54,1; H 0/0, 6,8 ; N 0/0, 21,1. — Trouvé : C 0/0, 54,13; H 0/0, 1,78; N 0/0, 21,08.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

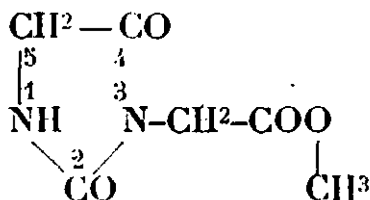
N° 60. — Sur quelques nouveaux éthers et dérivés amidés de l'acide hydantoïne-3-acétique; par **M. André A. POLICARD (*).**

(12.2.1931.)

Par application des procédés décrits dans les mémoires précédents par MM. Locquin et Cerchez, nous avons préparé les dérivés suivants de l'acide hydantoïne-3-acétique :

I. — ÉTHERS.

Hydantoïne-3-acétate de méthyle.



Cet éther ne prenant naissance ni par action du gaz chlorhydrique et de l'alcool méthylique sur l'acide hydantoïne-3-acétique, ni par l'intermédiaire du chlorure de ce dernier, nous l'avons préparé en faisant arriver un courant de diazométhane (**) dans une solution refroidie à 0° d'acide hydantoïne-3-acétique dans l'acétone pure et sèche car cet acide est insoluble dans l'oxyde d'éthyle anhydre. Par concentration du dissolvant et addition d'oxyde d'éthyle anhydre, on précipite l'*hydantoïne-3-acétate de méthyle*, pur du premier jet, sous forme d'aiguilles incolores feutrées, fondant à 91°,

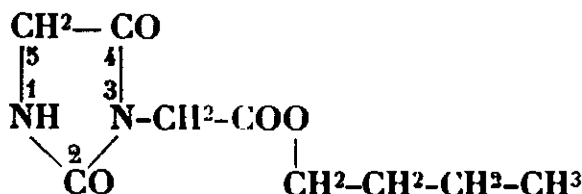
(*) Ce petit travail a constitué le sujet d'un « Diplôme d'études » (Fac. des Sciences de Lyon. 1930).

(**) Le diazométhane nécessaire a été obtenu par la réaction classique de la soude alcoolique sur le nitrosométhyluréthane et nous avons adopté pour cette opération le dispositif expérimental déjà utilisé par MM. BOUVEAULT et LOCQUIN, dans un cas analogue (*Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 5, p. 1141).

très facilement solubles dans l'alcool ordinaire ainsi que dans l'alcool méthylique et dans l'acétone, assez solubles dans l'eau, très peu dans l'oxyde d'éthyle anhydre. Par ébullition à reflux avec l'acide chlorhydrique dilué à environ 10 0/0 il est facilement hydrolysé et régénère intégralement l'acide hydantoïne-3-acétique.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 41,77; H 0/0, 4,92; N 0/0, 16,6. — Calculé pour $C^6H^8O^4N^2$: C 0/0, 41,9; H 0/0, 4,6; N 0/0, 16,3.

Hydantoïne-3-acétate de butyle normal.



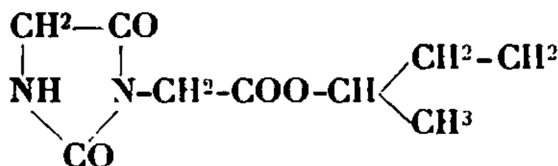
Dans un ballon contenant l'acide hydantoïne acétique et dix fois son poids d'alcool *n*-butylique, on fait passer, à saturation, un courant de gaz chlorhydrique bien sec; puis on chauffe au bain-marie à reflux jusqu'à dissolution totale. Par refroidissement, le contenu du ballon se prend en masse. Le dépôt cristallin est essoré puis recristallisé dans un mélange à parties égales de benzène et de pétrole (éb. 60-80°).

Le corps ainsi purifié se présente sous l'aspect d'aiguilles feutrées fondant à 95° sur le bain de mercure, insolubles dans l'eau froide ainsi que dans l'éther et solubles dans l'alcool absolu à chaud.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{14}O^4N^2$: C 0/0, 50,5; H 0/0, 6,55; N 0/0, 13,1. — Trouvé 1re anal. : C 0/0, 49,63; H 0/0, 7,24; 2e anal. : C 0/0, 49,88; H 0/0, 7,00; N 0/0, 12,9.

L'excès d'hydrogène trouvé dans les analyses ci-dessus est dû à ce que l'hydantoïne-3-acétate de butyle normal retient beaucoup l'humidité.

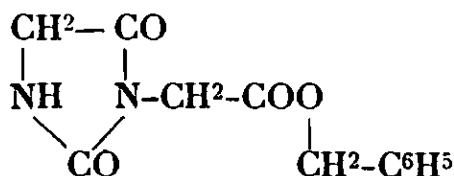
Hydantoïne-3-acétate de butyle secondaire.



Nous avons préparé cet éther de la même manière que son isomère précédent, en remplaçant l'alcool *n*-butylique par l'alcool butylique secondaire. Le produit ainsi obtenu fond à 142°. Après cristallisation dans un mélange de benzène et de pétrole, il se présente en fines aiguilles insolubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'alcool absolu.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{14}O^4N^2$: C 0/0, 50,5; H 0/0, 6,5; N 0/0, 13,1. — Trouvé : C 0/0, 50,32; H 0/0, 6,71; N 0/0, 13,61.

Hydantoïne-3-acétate de benzyle.

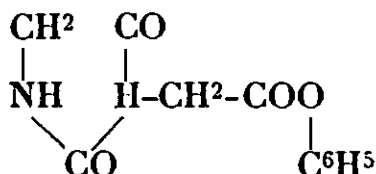


En éthérifiant l'acide hydantoïne acétique par l'alcool benzylique en présence d'acide chlorhydrique gazeux et sec, on obtient l'hydantoïne acétate de benzyle avec un assez bon rendement.

Ce corps diffère des précédents par sa grande solubilité dans le milieu alcoolique où il prend naissance. Par évaporation dans le vide de l'excès d'alcool benzylique, on obtient des cristaux blancs, grenus, solubles à chaud dans l'alcool absolu, d'où ils recristallisent par refroidissement. Ils sont très solubles dans le benzène, peu dans le pétrole 60-80° ainsi que dans l'éther anhydre et fondent à 142°. L'eau ne les dissout qu'à chaud et les abandonne par refroidissement sous forme de belles aiguilles.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{12}O^{4}N^{2}$: C 0/0, 58,06; H 0/0, 4,83; N 0/0 11,3. — Trouvé : C 0/0, 58,18; H 0/0, 5,15; H 0/0, 11,62.

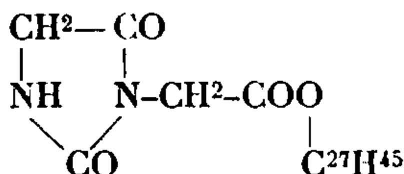
Hydantoïne-3-acétate de phényle.



Un essai d' « estérification » directe n'ayant pas donné de résultat, nous avons fait agir le chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur le phénol en présence de pyridine, d'après le processus indiqué dans les mémoires précités. Le produit brut qui précipite du milieu éthéré est cristallisé dans l'eau à ébullition; ainsi purifié il se dépose sous la forme de courtes aiguilles fondant à 205-206°, insolubles dans l'éther à chaud comme à froid, ainsi que dans le benzène. L'alcool les dissout à chaud, et par refroidissement les abandonne en aiguilles plus grosses.

Analyse. — Calculé pour $C^{11}H^{10}N^{2}O^{4}$: C 0/0, 56,4; H 0/0, 4,3; N 0/0, 12,00. — Trouvé : C 0/0, 56,5; H 0/0, 4,3; N 0/0, 11,70.

Hydantoïne-3-acétate de cholestéryle.



Le cholestérol (ou cholestérine) alcool secondaire éthylénique en $C^{27}H^{46}O$ se laisse facilement éthérifier par les chlorures et anhydrides

d'acides courants tels que le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle, l'anhydride acétique et l'anhydride benzoïque. Il en est de même avec le chlorure d'hydantoïne-3-acétyle. On opère comme pour la préparation de l'hydantoïne-3-acétate de phényle et l'abondant dépôt rosé qui se forme est cristallisé dans l'acide acétique bouillant, après entraînement préalable à la vapeur d'eau du tétrachloréthane introduit dans le mélange. Ce corps se dissout très légèrement dans le tétrachlorure de carbone ainsi que dans le chloroforme bouillants. Il est un peu plus soluble dans la pyridine, l'alcool amylique et l'alcool benzylique. Il fond à 304-305° sur le bloc Maquenne.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 72,47; H 0/0, 9,60; N 0/0, 5,56. — Calculé pour $C^{32}H^{50}O^{4}N^{2}$: C 0/0, 75,3: H 0/0, 9,80; N 0/0, 5,49.

Son point de fusion élevé et son insolubilité dans les solvants ordinairement employés dans les laboratoires confèrent un certain intérêt à l'hydantoïne-3-acétate de cholestéryle. En effet les éthers du cholestérol sont solubles dans la plupart des solvants ordinaires et fondent relativement assez bas (exemples : acétate P.F.=145°,5; benzoate : P. F. = 146°).

A notre connaissance l'allophanate (1) est le seul éther dont les propriétés se rapprochent de celles de l'hydantoïne acétate. Comme lui il est insoluble dans l'éther ou dans l'alcool et il fond assez haut (277-278 cor.). L'éther hydantoïne acétique du cholestérol présente comme ce dernier la réaction de Liebermann; on obtient cette réaction en ajoutant à 5 cc. de la solution chloroformique du corps, 2 cc. d'anhydride acétique et 2 gouttes d'acide sulfurique pur; une belle coloration se développe et atteint le bleu intense au bout d'une demi-heure.

Remarque. — L'oxyde d'éthyle provenant de l'essorage des cristaux contient en solution un corps fondant à 131° et très différent d'aspect du cholestérol; l'analyse a donné les résultats suivants :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 79,70; H 0/0, 9,37; N 0/0, 1,07; une recherche qualitative des halogènes à la perle d'oxyde de cuivre a été positive.

Dans une deuxième préparation d'hydantoïne acétate de cholestéryle nous avons obtenu, toujours par épuisement à l'oxyde d'éthyle, un corps fondant à 185-186°, insoluble dans l'alcool à ébullition, soluble dans le chloroforme, présentant la réaction de Liebermann (voir plus haut) et la réaction de Salkowski (coloration rouge avec l'acide sulfurique). Son analyse décèle une petite quantité d'azote :

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 1,00.

N'ayant pas obtenu dans les deux cas assez de substance pour l'étudier de plus près, nous nous bornons à mentionner le fait.

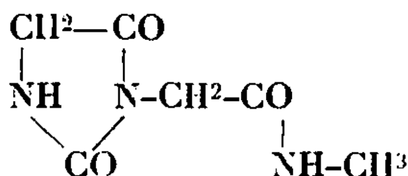
Nous avons tenté de déterminer, par la méthode ébullioscopique, le poids moléculaire de notre hydantoïne-3-acétate de cholestéryle. Après avoir noté, au centième de degré près, le point d'ébullition

(1) R. Fabre, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 679.

du solvant pur, nous avons observé le point d'ébullition d'une solution à 2,23 0/0 d'hydantoïne-3-acétate de cholestéryle dans la pyridine. Il s'est trouvé que ce point était inférieur au précédent au lieu de lui être supérieur comme le veut la loi de Raoult. Le produit ayant été retrouvé inaltéré après l'opération, ce phénomène n'est explicable que par une hydratation progressive à l'air, de la pyridine employée. Ce qui confirme cette façon de voir, c'est qu'ayant repris le point d'ébuilition le lendemain, sans avoir touché à l'appareil dans l'intervalle, nous avons constaté que ce point s'était encore abaissé depuis la veille de 3 dixièmes de degré. La détermination de ce poids moléculaire ne paraît donc pas possible, du moins par cette méthode.

II. — Dérivés amidés de l'acide hydantoïne-3-acétique.

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur la monométhylamine.



La monométhylamine, premier terme de la série des amines aliphatiques, ayant beaucoup d'analogie avec l'ammonlaque, nous avons employé, pour la préparation du méthylamide de l'acide hydantoïne-3-acétique, le même processus que pour la préparation de l'amide proprement dit (voir le mémoire précédent). Afin d'éviter la formation du produit d'ouverture du cycle hydantoïnique, en l'espèce le méthylamide de l'acide carbamidodiacétique, qui aurait pu se former par analogie avec ce que produit l'ammoniaque (2), nous avons fait agir une solution éthérée de méthylamide sur la solution tétrachloréthanique de chlorure d'acyle, ce qui donne lieu à la production d'un précipité blanc qu'on étend sur une plaque poreuse, laquelle au bout de cinq à six jours a absorbé le chlorhydrate d'amine déliquescent. Le méthylamide restant est repris par l'alcool ordinaire, d'où par recristallisation fractionnée, on obtient un premier dépôt fondant à 223°, puis un deuxième dépôt d'aiguilles fondant à 173°. Par recristallisation de ces deux corps, leurs points de fusion respectifs ne varient pas. Nous avions cru tout d'abord que le produit fondant à 223° était l'hydantoïne acétamide (P. F. 225°) mais le mélange avec ce dernier composé abaisse le point de fusion et l'analyse prouve bien que ce produit est le méthylamide désiré. Ces cristaux, qui se présentent en macles grenus et assez denses, sont insolubles à chaud dans l'éther, le benzène et la ligroïne; ils sont assez solubles dans l'eau même à froid.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 42,52; H 0/0, 5,56; N 0/0, 24,44. — Calculé pour $C^6H^9O^3N^3$ (méthylamide) : C 0/0, 42,1; H 0/0, 5,3; N 0/0, 24,5. — Cal-

(2) Voir les mémoires de MM. Locquin et Cerchez dans les Bulletins précédents.

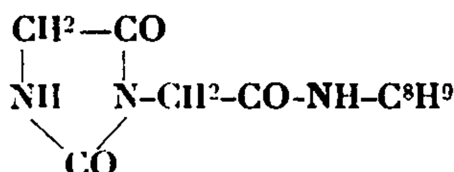
culé pour $C^7H^{14}N^4O^3$ (produit d'ouverture) : C 0/0, 41,6; H 0/0, 6,9; N 0/0 27,7. — Calculé pour $C^5H^7O^3N^3$ (hydantoïne acétamide) : C 0/0, 38,2 H 0/0, 4,5; N 0/0, 26,7.

Quant au corps fondant à 173°, le dosage d'azote témoigne que ce n'est pas non plus le produit d'ouverture du cycle hydantoïnique.

Analyse. — Trouvé : 1re anal. N 0/0, 22,87; 2e anal. : N 0/0, 22,79. — Calculé pour $C^7H^{14}O^3N^4$ (produit d'ouverture) : N 0/0, 27,7.

N'ayant pas été en possession d'une quantité de matière suffisante pour des essais supplémentaires, nous ne pouvons préciser davantage sa nature.

Produit de l'action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur la méta-xylidine-1.3.4.



La xylidine-1.3.4 nécessaire à cette préparation a été extraite des xylidines du commerce par la méthode préconisée par Limpach (3) puis par Hodgkinson et Limpach (4) et qui est basée sur le peu de solubilité de l'acétate de *m*-xylidine-1.3.4, comparativement à la solubilité des deux autres isomères.

En opérant comme pour la préparation du méthylamide, mais en remplaçant la cristallisation dans l'alcool par une cristallisation dans l'eau, après avoir chassé le tétrachloréthane par entraînement à la vapeur d'eau, on obtient, après refroidissement, le xylidide sous forme de belles aiguilles ramifiées qui, après une deuxième cristallisation dans l'eau, fondent à 242° sur le mercure. Ce corps est insoluble dans l'éther, ainsi que dans le benzène. L'alcool absolu le dissout à chaud et l'abandonne à l'état cristallin par refroidissement.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{15}O^3N^3$: C 0/0, 59,7; H 0/0, 5,7; N 0/0, 16,1. — Trouvé : C 0/0, 58,78; H 0/0, 5,93; N 0/0, 15,7.

Les résultats fournis par cette analyse montrent bien qu'on se trouve en présence du xylidide désiré.

Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.

(3) Limpach, *D. ch. G.*, 20.871, D. R. P. 39.947, Frdl. I. 19.
(4) Hodgkinson et Limpach, *J. Soc.*, t. 77, p. 65.

PREMIER RAPPORT
DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Lors du Congrès de l'*Union Internationale de Chimie pure et appliquée*, qui a eu lieu à Liége en septembre 1930, la « Commission Internationale des éléments chimiques » qui fonctionnait depuis 1923 a été remplacée par trois Commissions : celle des poids atomiques, celle des atomes — ayant pour objet l'isotopie et la structure atomique — et celle des constantes radioactives.

La première de ces trois Commissions a pour fonction d'établir annuellement une table des poids atomiques en tenant compte des travaux les plus récents. Les Commissions Nationales de poids atomiques sont priées par l'*Union Internationale* de s'abstenir de publier des tables de leur propre initiative.

Cette année, la nouvelle Commission a été dans l'impossibilité de remettre son rapport en temps utile pour être publié, ainsi qu'il en a été décidé pour l'avenir, dans le premier numéro (janvier) des principaux périodiques chimiques et physiques. Ces rapports couvriront une période allant du 1er octobre à fin septembre.

Les auteurs de publications se rapportant à des déterminations de poids atomiques sont priés d'envoyer, dans le plus bref délai, des tirages à part à chacun des cinq membres de la Commission (*).

Les rapports des Commissions allemande et américaine (1) ayant suffisamment tenu compte des progrès accomplis pendant l'année 1929, nous nous bornerons ici à passer en revue les travaux publiés depuis le 1er janvier 1930.

Maverick (2) et Schlatter (3) ont publié de nouvelles déterminations de $(PV)_0/(PV)_1$ obtenues par la méthode d'expansion.

Dans la colonne I, on suppose que la quantité P V varie linéairement avec la pression; dans la colonne II, on admet pour la variation de P V une équation du second degré en P :

	I	II
N^2	1,00040	
NH^3	1,01543	1,01515
ClH	1,00787	1,00737
CO	1,00048	
SH^2	1,01031	1,01035

(*) G. P. BAXTER, Harvard University, Cambridge, Mass., U.S.A; Mme P. CURIE, Institut du Radium, 1, rue Pierre-Curie, Paris, Ve; O. HÖNIGSCHMID, Arcisstrasse, 1, Munich; P. LEBEAU, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, Ve; R. J. MEYER, Meinekestrasse, 8, Berlin, W. 15.

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1930, **63** B, p. 1; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 857.

(2) *J. Chim. phys.*, 1930, t. **27**, p. 36-43.

(3) *J. Chim. phys.*, 1930, t. **27**, p. 44-53.

Azote. — Moles et Batuecas (4) ont déterminé à nouveau la densité de l'ammoniac à diverses pressions. L'ammoniac employé pour ces essais provenait de trois préparations différentes : 1° à partir de potasse et d'oxalate d'ammonium ; 2° par synthèse (industrielle) à partir des éléments ; 3° par hydrolyse de l'azoture de magnésium. Après purification chimique, et, dans la plupart des cas, après dessiccation sur de l'anhydride phosphorique, le gaz a été soumis à une distillation fractionnée. Les résultats expriment le poids d'un litre de gaz à 0° sous 760 m/m, compte tenu de la correction imposée par l'adsorption due aux parois des ballons.

Pression = 1 atmosphère.

	Ballon N-3 773 cm³.	Ballon N-2 647 cm³.	Ballon G 1007 cm³.	Moyenne
Essais préliminaires.				
	0,77167	0,77196		0,7718
	0,77234	0,77184		0,7721
	0,77226	0,77207		0,7722
	0,77137	0,77219		0,7718
Moyenne	0,77191	0,77202		0,7720
Expériences définitives.				
Préparation N° 1..............	0,77174	0,77130		0,77152
	0,77168	0,77190		0,77179
	0,77113	0,77158		0,77136
	0,77160	0,77168		0,77164
		0,77166		0,77166
	0,77170	0,77149		0,77160
	0,77184	0,77212		0,77198
Moyenne	0,77162	0,77168		0,77165
Préparation N° 2..............	0,77118	0,77185		0,77152
	0,77153	0,77207		0,77180
	0,77180	0,77119		0,77149
	0,77144	0,77188		0,77166
	0,77161	0,77193		0,77177
Moyenne	0,77151	0,77178		0,77165
Préparation N° 3..............			0,77169	0,77169
			0,77165	0,77165
	0,77195		0,77193	0,77194
	0,77168		0,77170	0,77169
	0,77187		0,77206	0,77197
Moyenne	0,77183		0,77181	0,77179
Moyenne générale.	0,77163	0,77172	0,77181	0,77169

(4) *Anales Soc. española. Fis. Quim.*, 1930, t. **28**, p. 871.

Pression = 2/3 d'atmosphère.

	Ballon N-3 773 cm³.	Ballon N-2 647 cm³.	Ballon G 1007 cm³.	Moyenne
Préparation N° 1..............	0,76758		0,76763	0,76761
	0,76734		0,76773	0,76754
	0,76839		0,76842	0,76841
	0,76803		0,76844	0,76824
Moyenne..........	0,76784		0,76806	0,76795
Préparation N° 2..............	0,76754	0,76770		0,76762
	0,76770			0,76770
	0,76752	0,76769		0,76761
Moyenne..........	0,76759	0,76770		0,76764
Préparation N° 3..............	0,76743		0,76729	0,76736
	0,76737		0,76758	0,76748
Moyenne..........	0,76740		0,76744	0,76742
Moyenne générale.	0,76766	0,76770	0,76785	0,76773

Pression = 1/2 atmosphère.

Préparation N° 1..............	0,76511		0,76624	0,76568
	0,76623		0,76597	0,76610
	0,76586		0,76557	0,76572
Moyenne..........	0,76573		0,76593	0,76583
Préparation N° 2..............	0,76592		0,76606	0,76599
	0,76582		0,76592	0,76587
Moyenne..........	0,76587		0,76599	0,76593
Préparation N° 3..............		0,76539		0,76539
	0,76641			0,76641
	0,76577	0,76561		0,76569
	0,76610	0,76593		0,76602
	0,76605	0,76541		0,76573
Moyenne..........	0,76608	0,76559		0,76585
Moyenne générale.	0,76592	0,76559	0,76595	0,76585

Pression = 1/3 d'atmosphère.

Préparation N° 1..............	0,76328		0,76321	0,76325
	0,76378		0,76341	0,76360
	0.76395		0,76434	0,76415
Moyenne..........	0,76367		0.76365	0,76366

	Ballon N-3	Ballon N-2	Ballon G	Moyenne
Préparation N° 2..............	0,76421		76314	0,76369
			0,76348	0,76348
	0,76100		0,76103	0,76102
	0,76416		(0,76260)	0,76416
	0,76444		0,76387	0,76416
	0,76387		0,76360	0,76374
Moyenne..........	0,76418		0,76362	0,76390
Préparation N° 3............	0,76391			0,76391
	0,76438			0,76438
	0,76342			0,76342
	0,76350			0,76350
	0,76405		0,76426	0,76416
Moyenne..........	0,76385		0,76426	0,76392
Moyenne générale.	0,76392		0,76370	0,76383

La densité limite de l'ammoniac, calculée par la méthode des différences, est de 0,75990, ce qui donne 17,032 comme poids moléculaire correspondant, et 14,009 pour poids atomique de l'azote.

Phosphore. — Ritchie (5), a déterminé la densité du gaz phosphure d'hydrogène PH^3 sous différentes pressions. Le gaz a été préparé par action de la potasse sur l'iodure de phosphonium, puis purifié par fractionnement.

P en atmosphères		Ballon I 336 cm³.	Ballon II 341 cm³.	Moyenne
1		(1,5311)	1,5308	1,5308
		1,5308	1,5307	1,5308
		1,5307	1,5305	1,5306
		1,5307	1,5307	1,5307
		1,5308	1,5308	1,5308
		1,5306		1,5306
	Moyenne....	1,5307	1,5307	1,5307
0,75		1,5274	1,5272	1,5273
			1,5273	1,5273
		1,5271	1,5272	1,5272
	Moyenne....	1,5273	1,5272	1,5272
0,50		1,5241	1,5237	1,5239
		1,5242		1,5242
		1,5237	1,5236	1,5237
		1,5233	1,5238	1,5236
		1,5238	1,5238	1,5238
	Moyenne....	1,5238	1,5237	1,5238

(5) *Proc. R. Soc.*, London, 1930, t. **128** A, p. 551.

P en atmosphères		Ballon I 336 cm³.	Ballon II 341 cm³.	Moyenne
0,25		1,5204	1,5202	1,5203
		1,5202	1,5203	1,5203
			1,5201	1,5201
		1,5205	1,5205	1,5205
	Moyenne	1,5204	1,5203	1,5203

En supposant une relation linéaire entre PV et la pression, on calcule que $(PV)_0/(PV)_1 = 1{,}0091$.

Si le poids normal d'un litre d'oxygène est de 1,4290 *g*., et que le coefficient d'écart avec la loi de Boyle-Mariotte est de 0,00096 par atmosphère, il en résulte que $PH^3 = 34{,}000$ et $P = 30{,}977$. Le nombre ainsi trouvé pour le phosphore est sensiblement plus bas que celui qu'on obtient par les méthodes chimiques.

Soufre. — Hönigschmid et Sachtleben (6) ont réalisé la synthèse du sulfure d'argent à partir de ses éléments. Ce composé est stable jusqu'à 300°, mais perd du soufre au-dessus de cette température. Le sulfure partiellement décomposé fixe du soufre si on le chauffe de nouveau dans la vapeur de soufre ; l'excès de cet élément est libéré à 300°.

Pour effectuer la synthèse, on a chauffé dans de la vapeur de soufre des quantités pesées d'argent le plus pur, jusqu'à ce que la réaction soit complète, et on a ensuite éliminé l'excès de soufre dans un courant d'azote pur à 280°. On a rapidement obtenu un poids constant pour le sulfure. Le soufre a été préparé par précipitation à partir de l'hyposulfite de sodium, et soumis ensuite à une double distillation dans le vide. La correction pour le vide a été faite sur toutes les pesées. La douzième expérience correspond aux mêmes produits que la onzième, mais les pesées ont été opérées dans des récipients vides d'air.

Poids de Ag en *g*.	Poids de SAg^2 en *g*.	Rapport $SAg^2 : 2Ag$	Poids atomique du soufre
7,90291	9,07742	1,148617	32,066
9,42181	10,82209	1,148621	32,066
9,74522	11,19355	1,148620	32,066
9,59836	11,02489	1,148622	32,067
9,20378	10,57166	1,148622	32,067
10,75224	12,35021	1,148617	32,066
8,28317	9,51424	1,148623	32,067
9,86327	11,32913	1,148618	32,066
10,43748	11,98871	1,148621	32,066
7,21091	8,28265	1,148627	32,068
9,84440	11,30749	1,148621	32,067
9,84439	11,30748	1,148622	32,067
	Moyenne	1,148621	32,066

(6) *Z. anorg. allg. Chem.*, 1931, t. 195, p. 207.

Toutes les déterminations récentes du poids atomique du soufre ont donné un nombre se rapprochant de 32,06. Aussi cette valeur a-t-elle été adoptée par la Commission.

Chlore. — Scott et Johnson (7) attirent l'attention sur une erreur relative à la solubilité du chlorure d'argent à 0°, erreur faite par Hönigschmid et Chan (8), dans leur synthèse du chlorure d'argent. Cette erreur s'élève à 0,002 0/0 du poids du chlorure d'argent.

Calcium. — Hönigschmid et Kempter (9) ont purifié l'azotate de calcium obtenu à partir du marbre par dix cristallisations successives, et ont transformé le produit en chlorure par précipitation du carbonate et dissolution de ce dernier dans l'acide chlorhydrique (échantillon I). L'échantillon II a été préparé à partir d'azotate du commerce ayant subi quinze recristallisations. Le chlorure, après cristallisations et déshydratation, a été fondu dans l'acide chlorhydrique, puis refroidi dans une atmosphère d'azote et pesé. Les solutions contenant un poids déterminé de chlorure ont été neutralisées par titrage avec des solutions $n/100$ d'acide ou de base. La comparaison avec l'argent, pour la détermination du rapport $Cl^2Ca : 2Ag$ a été faite suivant le procédé habituel. D'autre part, le chlorure d'argent a été recueilli et pesé, en faisant la correction de poussée de l'air.

Echantillon	Poids de Cl^2Ca	Poids de Ag	Rapport $Cl^2Ca : 2Ag$	Poids atomique du calcium
I.........	1,84526	3,58692	0,514441	40,082
I.........	1,62314	3,15509	0,514451	40,084
I.........	1,42216	2,76444	0,514447	40,083
I.........	2,21933	4,31400	0,514448	40,083
I.........	1,03950	2,02064	0,514441	40,082
I.........	1,45783	2,83364	0,514472	40,088
II........	2,93786	5,71052	0,514464	40,086
II........	2,45368	4,76952	0,514451	40,084
II........	2,11276	4,10689	0,514441	40,082
		Moyenne....	0,514451	40,084

		Poids de ClAg	Rapport $Cl^2Ca : 2ClAg$	
I.........	1,97942	5,11225	0,387191	40,083
I.........	2,35393	6,07937	0,387199	40,086
I.........	1,67385	4,32284	0,387210	40,089
I.........	1,62314	4,19217	0,387183	40,082
I.........	1,42216	3,67297	0,387196	40,085
I.........	2,21933	5,73153	0,387214	40,090
II........	1,03950	2,68467	0,387198	40,086
II........	1,45783	3,76499	0,387206	40,088
		Moyenne....	0,387200	40,086

(7) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 3586.
(8) *Z. anorg. allg. Chem.*, 1927, t. **163**, p. 315.
(9) *Z. anorg. allg. Chem.*, 1931, t. **195**, p. 1.

La moyenne des deux séries, soit 40,085, est un peu plus élevée que celle que Richards et Hönigschmid ont trouvée antérieurement : 40,071. Pour le moment, nous recommandons d'adopter le chiffre 40,08.

A. V. et O. Frost (10) disent avoir découvert une concentration * en Ca_{41} dans un feldspath potassique contenant 0,042 0/0 d'oxyde de calcium. Ils n'ont obtenu que 0g,15 d'oxyde de calcium. D'après le rapport $Cl^2Ca : Br^2Ca$, ils ont trouvé dans deux expériences 40,23 pour le poids atomique dn calcium. Des expériences analogues, faites sur du calcium ordinaire, purifié par la même méthode, leur ont donné 40,10.

Hönigschmid et Kempter (9) se sont attaqués au même problème avec du calcium extrait de la sylvine par von Hevesy. Après purification préliminaire du produit, ils ont obtenu par la méthode au chlorure un poids atomique moyen de 40,22. Mais les recherches spectroscopiques ayant révélé la présence du strontium, une purification a été faite par précipitation fractionnée de l'oxalate; le poids atomique observé est descendu à 40,093 pour un produit contenant encore, ainsi que l'a montré l'examen spectrographique, 0,015 atome pour cent de strontium, ce qui conduit à admettre pour le poids atomique du calcium de la sylvine la valeur de 40,091. Ce minéral étant de formation géologique plus récente que le feldspath, la concentration * en Ca_{41} peut y être moins élevée, de sorte que le problème relatif à une variation appréciable de la concentration * en Ca_{41} dans la nature se pose encore.

Vanadium. — Scott et Johnson (11) ont préparé le trichlorure de vanadyle en chauffant dans un courant de chlore le trioxyde de vanadium purifié. Le produit a été soumis à la distillation dans le vide, après élimination de l'excès de chlore au moyen du mercure et du sodium. Dans les derniers stades de la distillation, on a prélevé, dans des ampoules de verre, ultérieurement scellées, diverses fractions pour l'analyse. Les ampoules ont été pesées, puis brisées dans l'acide azotique ou dans l'ammoniaque. Dans le premier cas, le verre a été lavé avec de l'acide azotique, puis recueilli sur filtre. Dans le second cas, après filtration du liquide surnageant, le précipité a été dissous dans l'acide azotique, puis le verre a été lavé et recueilli. Les solutions ont alors été comparées avec l'argent suivant la méthode habituelle, et dans quelques cas, le chlorure d'argent a été pesé.

Les résultats des analyses sont classés dans le tableau suivant par ordre de volatilité décroissante des échantillons de chlorure. Les poids ont été rapportés au vide.

L'expérience a montré que le point final du dosage néphélométrique était légèrement affecté par la présence de l'acide vanadique, mais l'influence exercée sur le poids atomique du vanadium est de moins de 0,005. La moyenne des comparaisons avec l'argent : 50,948.

* Concentration de Ca_{41} par rapport à Ca_{40}.

(10) *Nature*, 1930, t. 125, p. 48.

(11) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 2638.

Hydrolyse acide.

Poids de Cl^3VO	Poids de Ag	Rapport Cl^3VO : 3 Ag	Poids at. du vanadium	Poids de ClAg	Rapport Cl^3VO : 3 ClAg	Poids at. du vanadium
8,15697	15,23143	0,535535	50,950	20,23483	0,403115	50,973
8,29538	15,48986	0,535536	50,950	20,57872	0,403105	50,969
7,60527	14,20111	0,535541	50,951	18,86755	0,403087	50,961
7,01143	13,09218	0,535543	50,952			
	Moyenne..	0,535539	50,951		0,403102	50,968

Hydrolyse alcaline.

7,75120	14,47384	0,535532	50,949			
7.88453	14,72386	0,535493	50,936	19,56218	0,403050	50,945
9,19783	17,17614	0,535500	50,938	22,81924	0,403073	50,955
6,69572	12,50344	0,535510	50,941			
8,04970	15,03136	0,535527	50,947	19,96976	0,403094	50,964
7,62984	14,24666	0,535553	50,955			
	Moyenne..	0,535519	50,945		0,403072	50,955

concorde presque exactement avec les résultats récemment obtenus par Me ADAM, BRISCOE et LITTLE.

Chrome. — F. GONZALES NUNEZ (12) a purifié par distillation fractionnée dans le vide le chlorure de chromyle préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de chlorure de sodium et de bichromate de potassium. Le chlorure a été recueilli dans des ampoules de verre qui ont été ensuite scellées, pesées, puis brisées sous l'eau. Le chlore a été, d'une part, déterminé par comparaison avec l'argent suivant la méthode habituelle, et, d'autre part, pesé sous forme de chlorure d'argent en tenant compte de la correction pour le vide.

Poids de Cl^2CrO^2	Poids de Ag	Rapport Cl^2CrO^2 : 2 Ag	Poids atom. du chrome	Poids de ClAg	Rapport Cl^2CrO^2 : 2 ClAg	Poids atom. du chrome
9,56513	13,32143	0,718049	52,012	17,69786	0,540485	52,029
9,54415	13,29120	0,718080	52,019	17,65929	0,540460	52,022
	Moyenne..	0,718065	52,016		0,540473	52,026

Le résultat moyen obtenu : 52,02, n'est que de 0,01 unité plus élevé que le résultat courant, et nous ne ferons aucune modification pour le moment.

Arsenic. — KREPELKA (13) a publié les détails de l'analyse du trichlorure d'arsenic qu'il avait précédemment donnée (14).

(12) *Anales Soc. española Fis. Quim.*, 1930, t. 28, p. 579.
(13) *Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie*, 1930, t. 2, p. 255.
(14) *Nature*, 1929, t. 123, p. 944.

L'arsenic, provenant de la réduction par le charbon de sucre d'anhydride arsénieux purifié par cristallisation, a été sublimé, puis transformé en chlorure qui, après des distillations répétées dans le vide, a été recueilli dans de petites boules de verre vides d'air, ultérieurement scellées, puis pesées. Après hydrolyse du chlorure dans la glace fondante, on a fait la comparaison avec l'argent suivant la méthode habituelle, et dans deux cas, recueilli et pesé le chlorure d'argent. Les poids donnés dans le tableau ont été rapportés au vide.

Poids de Cl^3As	Poids de Ag	Rapport $Cl^3As : 3\,Ag$	Poids atom. de l'arsenic *	Poids de ClAg	Rapport $Cl^3As : 3\,ClAg$	Poids at. de l'arsenic*
3.98710	7,11681	0,560237	74,944			
4,81766	8,59961	0,560218	74,938			
6,27437	11,20020	0,560201	74,933			
2,42721	4,33242	0,560244	74,946	5,75672	0,421631	74,934
3,86442	6,89796	0,560227	74,941			
5,09819	9,10041	0,560215	74,937			
5,46890	9,76222	0,560211	74,936			
5,10039	9,10415	0,560227	74,941			
5,71146	10,19540	0,560200	74,932			
3,05992	5,46180	0,560240	74,945			
1,49994	2,67755	0,560191	74,929	3,55734	0,421646	74,941
	Moyenne..	0,560219	74,938		0,421638	74,938

Cette valeur est légèrement inférieure à celle qui est utilisée depuis quelque temps, et un peu supérieure au nombre trouvé par Aston (74,927) avec le spectrographe de masse, compte tenu de la correction nécessitée par la présence de O_{18}. Le chiffre 74,93 est adopté dans la table des poids atomiques.

Tantale. — K. Ramakrishmaiyer Krishnaswami (15) a analysé le chlorure et le bromure de tantale. Le tantale provenait de la réduction par le sodium, dans une atmosphère d'argon, du fluotantalate de potassium purifié. Le métal paraissait exempt d'impuretés au spectroscope, bien qu'il contînt une petite proportion d'oxyde ; il a été ensuite transformé en halogénures par l'action des halogènes purs et secs, et les halogénures, après deux distillations dans le vide, ont été recueillis dans des ampoules de verre. Celles-ci ont été scellées, puis pesées et finalement brisées sous l'ammoniaque. Les solutions ont été filtrées pour éliminer le verre et l'acide tantalique; le verre a, d'autre part, été pesé après dissolution de l'acide tantalique dans l'acide oxalique. On a alors comparé les solutions avec l'argent, et pesé les halogénures d'argent en faisant la correction nécessaire pour le vide.

* Calculé avec Cl = 35,457. Les chiffres donnés par l'auteur sont calculés avec Cl = 35,458.

(15) *J. Chem. Soc.*, London, 1930, p. 1277.

Poids de Br^5Ta	Poids de Ag	Rapport $Br^5Ta : 5Ag$	Poids at. du tantale	Poids de BrAg	Rapport $Br^5Ta : 5BrAg$	Poids at. du tantale
3,07127				4,96415	0,61869	181,36
3,72095				6,01413	0,61870	181,37
3,81890	3,54594	1,07698	181,34	6,17267	0,61868	181,35
3,59654	3,33939	1,07700	181,36	5,81303	0,61870	181,37
2,69071	2,49831	1,07701	181,37	4,34926	0,61866	181,33
2,61163	2,42488	1,07702	181,37	4,22133	0,61868	181,35
3,92094	3,64064	1,07699	181,35	6,33750	0,61869	181,36
2,04583	1,89956	1,07700	181,36	3,30681	0,61867	181,34
	Moyenne..	1,07700	181,36		0,61868	181,35

Poids de Cl^5Ta	Poids de Ag	Rapport $Cl^5Ta : 5Ag$	Poids at. du tantale	Poids de ClAg	Rapport $Cl^5Ta : 5ClAg$	Poids at. du tantale
3,15350	4,74301	0,66488	181,35	6,30152	0,50044	181,37
2,96215	4,45549	0,66483	181,33	5,91874	0,50047	181,40
4,08061	6,13756	0,66486	181,34	8,15438	0,50042	181,36
3,21073	4,82972	0,66479	181,30	6,41613	0,50042	181,36
3,49922	5,26278	0,66490	181,36	6,99201	0,50046	181,39
	Moyenne..	0,66485	181,34		0,50044	181,37

Le chiffre moyen, 181,36, est pins bas que le chiffre obtenu par Balke en 1910, qui était 181,50. La méthode de Balke, dans laquelle le rapport $Cl^5Ta : Ta^2O^5$ était déterminé, a été jugée peu sûre à cause de la composition incertaine de la plupart des oxydes. En conséquence, le nouveau chiffre a été adopté.

Rhénium. — Hönigschmid et Sachtleben (16) ont profité de ce que l'on se procure maintenant le rhénium avec facilité pour analyser le perrhénate d'argent. Trois échantillons de ce composé ont été préparés : 1. Par double décomposition de l'azotate d'argent et du perrhénate de potassium purifié par cristallisation, le potassium retenu par le précipité étant éliminé par une cristallisation. 2. Par précipitation par l'azotate d'argent d'une solution aqueuse d'heptaoxyde de rhénium obtenu par combustion du rhénium dans l'oxygène. 3. Par dissolution de l'oxyde d'argent dans de l'acide perrhénique.

Le perrhénate d'argent, avant pesée, était fondu dans l'air en

Echantillon	Poids de ReO^4Ag	Poids de BrAg	Rapport $ReO^4Ag : BrAg$	Poids atomique du rhénium
1..........	5,36365	2,81186	1,90751	186,34
2..........	7,83577	4,10795	1,90747	186,33
2..........	8,55829	4,48684	1,90742	186,33
2..........	6,34973	3,32894	1,90743	186,33
3..........	8,90918	4,67111	1,90729	186,30
3..........	6,95494	3,64684	1,90712	186,27
3..........	7,85734	4,11955	1,90726	186,30
		Moyenne..	1,90735	186,31

(16) *Z. anorg. all. Chem.*, 1930, t. 191, p. 309.

présence d'un excès d'acide perrhénique. Des quantités pesées de sel ont été dissoutes dans l'eau, et l'argent précipité sous forme de bromure d'argent. Les poids ont été corrigés pour le vide (voir le tableau ci-dessus).

Ce résultat est inférieur de 2,4 unités au nombre précédemment obtenu par W. et I. Noddack par l'analyse du disulfure ; mais, en raison de l'infériorité de la méthode de ces auteurs et des petites quantités pesées par eux, la nouvelle valeur : 186,31, est adoptée.

Thallium. — Hönigschmid et Striebel (17) ont préparé du bromure thalleux par précipitation à partir d'une solution de sulfate purifié. Après distillation dans l'azote, le sel a été pesé dans un tube de quartz. La dissolution dans l'eau très chaude a été suivie d'une précipitation à chaud par une quantité presque équivalente d'argent. Les auteurs ont déterminé le point final avec un néphélomètre, suivant la méthode habituelle. Les poids ont été corrigés pour le vide.

Essais préliminaires.

Poids de BrTl	Poids de Ag	Rapport BrTl : Ag	Poids atomique du thallium
3,86281	1,46582	2,63526	204,38
3,78429	1,43583	2,63561	204,41
3,96949	1,50639	2,63510	204,36
3,94471	1,49669	2,63562	204,42
	Moyenne..	2,63540	204,39

Essais définitifs.

4,01222	1,52251	2,63527	204,377
3,97142	1,50692	2,63546	204,397
3,90498	1,48170	2,63547	204,399
4,07193	1,54509	2,63540	204,391
3,68886	1,39974	2,63539	204,390
4,04739	1,53580	2,63536	204,387
	Moyenne..	2,63539	204,390

Ce chiffre concorde exactement avec celui qu'avaient obtenu précédemment Hönigschmid, Berckenbach et Kothe par l'analyse du chlorure thalleux.

Plomb. — Baxter et Bliss (18) ont déterminé le poids atomique de deux échantillons de Ra G. Le premier de ces échantillons était extrait du « kolm » suédois, le second d'uraninite de Wilberforce (Ontario), Canada. Les auteurs ont effectué la purification par cristallisations sous formes de chromate, de sulfate, de nitrate et de chlorure. Après sublimation, le chlorure a été

(17) *Z. anorg. all. Chem.*, 1930, t. **194**, p. 293.
(18) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930. t. **52**, p. 4848 et p. 4851.

fondu avant pesée. La comparaison avec l'argent a été effectuée comme de coutume. Les poids ont été corrigés pour le vide.

Echantillon	Poids de Pb	Poids de Ag	Rapport $Cl^2Pb : 2Ag$	Poids atomique du plomb
Commun...	2,74332	2,12809	1,28910	207,222
	3,60741	2,79852	1,28904	207,209
	3,07537	2,38565	1,28911	207,224
	2,81471	2,18351	1,28908	207,218
		Moyenne..	1,28909	207,218
Kolm	1,61294	1,25678	1,28339	205,990
	1,60407	1,24983	1,28313	205,999
	2,56499	1,99842	1,28351	206,016
	1,83748	1,43167	1,28345	206,003
	3,32075	2,58729	1,28349	206,011
	3,07451	2,39530	1,28356	206,027
		Moyenne..	1,28347	206,008
Uraninite...	3,74779	2,91808	1,28433	206,194
	5,63102	4,38436	1,28434	206,196
		Moyenne..	1,28431	206,195

Le plomb du kolm a un poids atomique inférieur à celui de tous les échantillons examinés jusqu'ici ; il semble consister presque entièrement en l'isotope Pb_{206}.

Aston (19), par des mesures micro-photométriques des intensités des raies isotopiques des spectrogrammes de masse, a étendu l'utilisation de sa méthode à la détermination du poids atomique chimique des éléments complexes au point de vue isotopique.

Le tableau suivant donne le pourcentage des constituants ainsi que les coefficients de condensation (« packing fractions ») et le poids atomique calculé sur la base de l'oxygène chimique (mélange des isotopes) $O = 16,000$.

L'accord étroit qui existe entre les poids atomiques calculés et ceux qui ont été trouvés par des méthodes chimiques dans le cas du chrome, du zinc, du molybdène, de l'étain et du mercure indique que la méthode est susceptible de donner des résultats d'une très grande exactitude. Pour le krypton et le xénon, les chiffres calculés et les chiffres expérimentaux (densité) sont discordants, et, comme le signale Aston, il faut effectuer de nouvelles déterminations de densité et de compressibilité de ces gaz.

(19) *Proc. R. Soc.*, London, 1930, t. 126 A, p. 511 ; 1931, t. 130 A, p. 302 *Nature*, 1930, t. 126, p. 200, 348.

	Poids isotopiques et pourcentages							Coefficients de condensation	Poids atomique O = 16,000
Chrome . .	50	52	53	54					
	4,9	81,6	10,4	3,1				-10×10^{-4}	52,011
Zinc	64	65	66	67	68	69	70		
	48,0	2,5	25,9	5,3	17,1	0,85	0,38	$-9,9 \times 10^{-4}$	65,38
Molybdène.	92	94	95	96	97	98	100		
	14,2	10,0	15,5	17,8	9,6	23,0	9,8	$-5,5 \times 10^{-4}$	95,97
Krypton. . .	78	80	82	83	84	86			
	0,42	2,45	11,79	11,79	56,85	16,70		$-8,8 \times 10^{-4}$	83,77
Etain	112	114	115	116	117	118	119		
	1,07	0,74	0,44	14,19	9,81	21,48	11,02		
	120	121	122	124					
	27,04	2,96	5,03	6,19				$-7,3 \times 10^{-4}$	118,72
Xénon.	124	126	128	129	130	131	132		
	0,08	0,08	2,30	27,13	4,18	20,67	26,45		
	134	136							
	10,31	8,79						$-5,3 \times 10^{-4}$	131,27
Mercure . . .	196	198	199	200	201	202	204		
	0,10	9,89	16,45	23,77	13,67	29,27	6,85	$+0,8 \times 10^{-4}$	200,62

G. BAXTER, *Président*.

Mme P. CURIE. P. LEBEAU.

O. HÖNIGSCHMID. R. J. MEYER.

POIDS ATOMIQUES 1931

	Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques		Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques
Aluminium....	Al	13	26,97	Molybdène....	Mo	42	96,0
Antimoine.....	Sb	51	121,76	Néodyme.....	Nd	60	144,2
Argent........	Ag	47	107,880	Néon.........	Ne	10	20,1
Argon.........	A	18	39,944	Nickel	Ni	28	58,6
Arsenic........	As	33	74,93	Niobium (Colombium).	Nb (Cb)	41	93,3
Azote	N	7	14,008	Or	Au	79	197,2
Baryum	Ba	56	137,36	Osmium......	Os	76	190,8
Bismuth.......	Bi	83	209,00	Oxygène	O	8	16,0
Bore	B	5	10,82	Palladium....	Pd	46	106,7
Brome.........	Br	35	79,916	Phosphore....	P	15	31,0
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,2
Calcium.......	Ca	20	40,08	Plomb........	Pb	82	207,2
Carbone.......	C	6	12,00	Potassium ...	K	19	39,1
Celtium (hafnium).	Ct (Hf)	72	178,6	Praséodyme..	Pr	59	140,9
Cérium........	Ce	58	140,13	Radium	Ra	88	225,9
Césium........	Cs	55	132,81	Radon........	Rn	86	222
Chlore	Cl	17	35,457	Rhénium	Re	75	186,3
Chrome	Cr	24	52,01	Rhodium	Rh	45	102,9
Cobalt	Co	27	58,94	Rubidium	Rb	37	85,4
Cuivre	Cu	29	63,57	Ruthénium ...	Ru	44	101,7
Dysprosium ...	Dy	66	162,46	Samarium....	Sm	62	150,4
Erbium........	Er	68	167,64	Scandium	Sc	21	45,1
Etain..........	Sn	50	118,70	Sélénium.....	Se	34	79,2
Europium	Eu	63	152,0	Silicium......	Si	14	28,0
Fer............	Fe	26	55,84	Sodium	Na	11	22,9
Fluor..........	F	9	19,00	Soufre	S	16	32,0
Gadolinium ...	Gd	64	157,3	Strontium	Sr	38	87,6
Gallium	Ga	31	69,72	Tantale.......	Ta	73	181,4
Germanium ...	Ge	32	72,60	Tellure.......	Te	52	127,5
Glucinium (béryllium).	Gl (Be)	4	9,02	Terbium......	Tb	65	159,2
Hélium........	He	2	4,002	Thallium.....	Ti	81	204,3
Holmium......	Ho	67	163,5	Thorium	Th	90	232,1
Hydrogène	H	1	1,0078	Thulium......	Tm	69	169,4
Indium........	In	49	114,8	Titane........	Ti	22	47,9
Iode...........	I	53	126,932	Tungstène (Wolfram).	W (Tu)	74	184,0
Iridium........	Ir	77	193,1	Uranium	U	92	238,1
Krypton.......	Kr	36	82,9	Vanadium....	V	23	50,9
Lanthane......	La	57	138,90	Xénon........	Xe	54	130,2
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium....	Yb	70	173,5
Lutécium......	Lu	71	175,0	Yttrium	Y	39	88,9
Magnésium....	Mg	12	24,32	Zinc..........	Zn	30	65,3
Manganèse....	Mn	25	54,93	Zirconium....	Zr	40	91,2
Mercure.......	Hg	80	200,61				

RÉSUMÉ HISTORIQUE DE LA CHIMIE DES OSES

PARTICULIÈREMENT DEPUIS EMIL FISCHER

Par M. Gabriel BERTRAND

Présenté à la 10e Conférence de l'Union Internationale de Chimie tenu à Liége, du 14 au 20 Septembre 1930.

Le bureau de l'Union internationale de la Chimie a décidé, lors de la dernière Conférence tenue à la Haye en 1928, que plusieurs séances seraient consacrées cette année à l'examen et à la discussion d'une question importante de Chimie. Le Comité scientifique, nommé pour appliquer cette décision, a tourné son choix du côté des sucres, de l'amidon et de la cellulose et il a prévu une douzaine de rapports pour l'exposé des questions ayant trait à ces substances si intéressantes à la fois au point de vue théorique et au point de vue pratique.

Les plus simples de ces substances sont celles que l'on nomme à présent des *oses*, auxquelles toutes les autres peuvent être facilement ramenées par hydrolyse à l'aide de catalyseurs, naturels ou artificiels.

Leur étude a commencé il y a plus d'un siècle, mais c'est principalement sous la magnifique impulsion d'Emil Fischer qu'elle a pris l'importance que nous lui connaissons aujourd'hui. Depuis la publication de l'ouvrage (Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, Berlin, 1909) dans lequel le grand chimiste a consigné ses expériences et ses vues théoriques, l'étude des oses et de leurs dérivés a continué à faire de grands progrès et a donné lieu à un nombre considérable de mémoires. Dans le rapport que le Comité scientifique de l'Union internationale de la Chimie m'a fait l'honneur de me demander, je ne pourrai évidemment analyser en détail tous les travaux qui ont été publiés, mais je m'efforcerai d'en présenter un raccourci aussi clair et aussi fidèle que possible. Pour bien situer la question des oses et aussi pour permettre à ceux de nos Collègues non spécialisés de suivre plus facilement les rapports qui seront présentés à cette Conférence, je commencerai par rappeler brièvement, à partir de l'origine, comment cette question a évolué jusqu'à l'époque d'Em. Fischer.

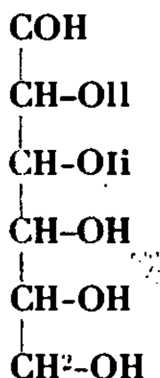
Découverte du glucose. — Le type des oses ou sucres simples réducteurs est la substance cristalline isolée du miel par Lowitz en 1792 [**1**] et du jus de raisin par Proust en 1802 [**2**].

Depuis cette découverte, on a retiré un sucre en apparence tout à fait semblable de l'urine des diabétiques [Chevreul, **3**], on en a même obtenu artificiellement, par l'action prolongée de l'acide sulfurique convenablement étendu sur l'amidon [Kirchoff, **4**], et sur la cellulose [Braconnot, **5**].

Ces sucres d'origines diverses et de propriétés voisines furent réunis provisoirement, par J.-B. Dumas, sous le nom de *glucose* (1), dans son Traité de Chimie appliquée aux Arts, paru en 1843 [**6**].

Les recherches qui suivirent démontrèrent l'identité du sucre de miel et des sucres de raisin, d'urine diabétique, d'amidon et de cellulose; elles établirent que ce sucre, débarrassé de son eau de cristallisation, possède la formule brute $C^6H^{12}O^6$, formule qui l'a fait comparer longtemps et bien à tort à un hydrate de carbone (2); elles réussirent, enfin, à mettre peu à peu en évidence les diverses fonctions chimiques de cet important composé naturel.

Constitution chimique du glucose. — Chacun sait que le glucose peut être réduit aisément en hexane normal et contient, par conséquent, une chaîne continue de six atomes de carbone; qu'il réagit avec les chlorures et les anhydrides d'acides organiques comme s'il renfermait cinq hydroxyles alcooliques; enfin, qu'il possède toute une série de caractères de la fonction aldéhydique. C'est à l'existence de cette dernière fonction qu'il doit, notamment, de réduire certaines solutions métalliques d'argent, de cuivre, de bismuth, de mercure. Tous ces faits ont conduit à représenter le glucose par la formule développée suivante :



Découvertes de substances voisines du glucose. — En même temps qu'on pénétrait l'intimité chimique du glucose, on découvrait plusieurs composés naturels ayant avec lui une étroite ressemblance : le sucre de fruit incristallisable (Proust, 1806), que l'on a longtemps appelé lévulose en raison de son pouvoir rotatoire lévogyre, la sorbine (Pelouze, 1852), l'isodulcite ou rhamnose (Rigaud, 1854). le

(1) Dérivé du mot grec : *glukos*, qui signifie doux.

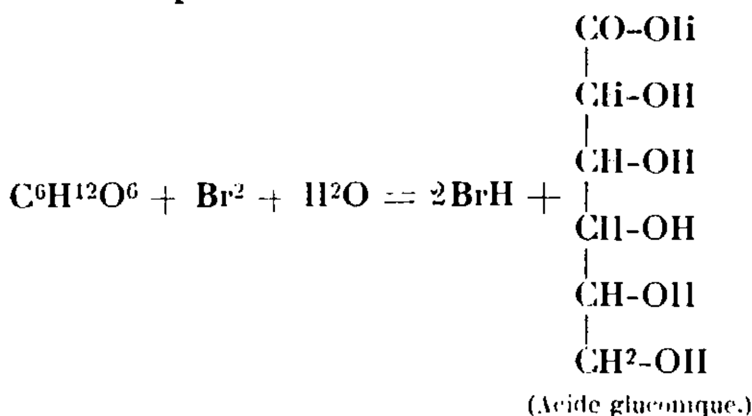
(2) La Commission internationale de réforme de la nomenclature de chimie biologique a remplacé l'expression d'hydrate de carbone par le mot *glucide* qui ne prête à aucune ambiguïté et n'est pas en contradiction avec les faits chimiques (*C. R.* des 3e, 4e, 5e, 6e, 7e et 8e Conférences intern. de la Chimie, 1922 à 1927. Voir aussi : Gab. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim. biol.* 1923, t. 5, p. 96 et M. BRIDEL, *Ibid.*, 1926, t. 8, p. 1211).

galactose (Pasteur, 1856), l'arabinose (Scheibler, 1868), le sucre de bois ou xylose (Koch, 1886), le mannose (Em. Fischer et Hirschberger, 1888), etc.

L'habitude s'est alors établie de désigner tous ces corps voisins et de saveur sucrée sous le nom générique de *glucoses* (3), suivant en cela les précédents bien connus d'extension des noms de l'alcool éthylique, de l'aldéhyde acétique, du phénol ordinaire, etc. aux diverses séries de corps doués respectivement de propriétés analogues.

Distinction des aldoses et des cétoses. — Il fallait expliquer les différences de constitution ou de construction qui existent entre les représentants du groupe des glucoses, la même formule ci-dessus ne pouvant suffire à les caractériser individuellement.

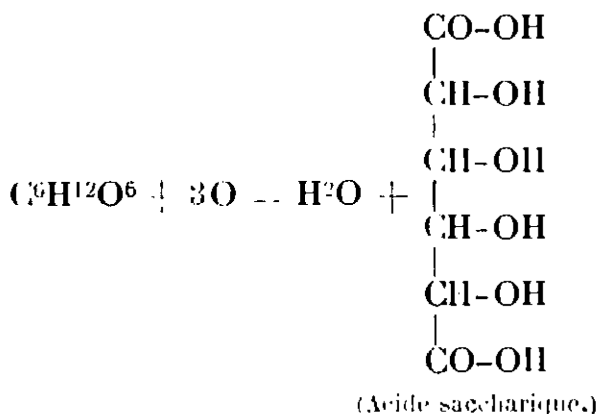
On s'aperçut assez vite que le glucose et le lévulose ne diffèrent pas seulement par leurs caractères physiques, mais encore par la nature de leur fonction réductrice. C'est ainsi que le glucose est transformé quantitativement par oxydation douce, à l'aide des halogènes et de l'eau, en un monoacide ayant le même nombre d'atomes de carbone que lui :



(Acide gluconique.)

tandis que le lévulose reste inattaqué.

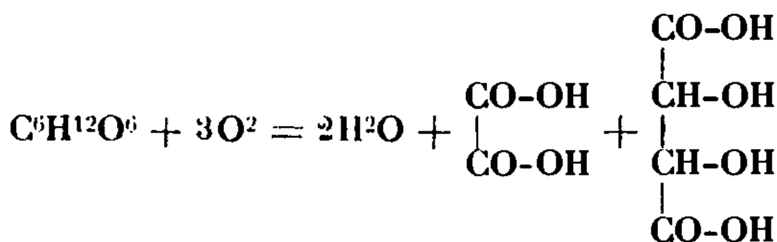
Si on emploie un oxydant plus énergique, tel que l'acide azotique un peu étendu, le glucose donne un biacide ayant toujours le même nombre d'atomes de carbone que lui :



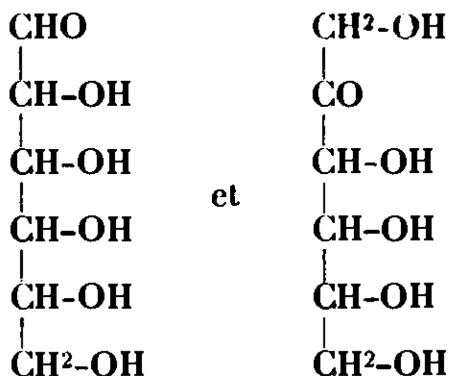
(Acide saccharique.)

(3) Ou de *glycoses*, selon une proposition de B. TOLLENS (Les hydrates de carbone, édit. française, 1896, p. 328 et 398).

Au contraire, la molécule du lévulose est coupée, transformée en un mélange d'acide oxalique et d'acide tartrique :



Ces réactions et d'autres encore : en particulier avec l'amalgame de sodium en présence de l'eau [Em. Fischer, **7**], avec l'acide cyanhydrique [P. Schutzenberger, **8**], [H. Kiliani, **9**], avec le β-naphthyl-α-phénylaminométhane [Betti, **10**], ont consolidé l'opinion que le glucose est un corps aldéhydique tandis que le lévulose est un corps cétonique, différence que l'on a exprimée par les deux formules suivantes :

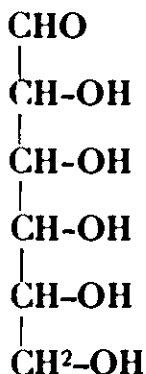


Le galactose et le mannose, l'arabinose et le xylose se comportent d'une manière analogue au glucose ; ce sont aussi des sucres aldéhydiques et on les appelle ensemble des *aldoses*. La sorbine — aujourd'hui sorbose — se place au contraire à côté du lévulose, c'est un sucre cétonique, ce qu'on appelle un *cétose*.

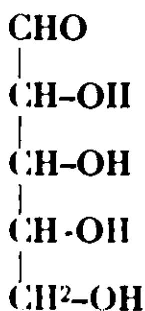
Pentoses, *hexoses*, etc. — Enfin, on a reconnu que si le glucose, le lévulose et la plupart des substances voisines possèdent, en plus de la fonction réductrice, cinq fonctions alcooliques, soit au total six atomes de carbone porteurs d'oxygène, l'arabinose et le xylose n'en renferment que cinq, avec seulement quatre fois la fonction alcool. On a désigné alors les premiers sous le nom d'*hexoses* et les derniers sous celui de *pentoses*. L'isodulcite ou rhamnose occupe une position intermédiaire : elle possède six chaînons carbonés, mais l'un d'eux est dépourvu d'hydroxyle alcoolique et réduit à l'état de CH^3. On est convenu de considérer ce sucre comme le type d'un groupe particulier, celui des *méthylpentoses* (4) :

On connaît encore des *trioses*, des *tétroses* et aussi des *heptoses*, des *octoses*, des *nonoses*, etc., la plupart obtenus artificiellement.

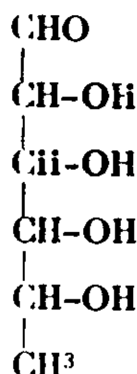
(4) Au lieu de méthylpentoses, Votocek a proposé le nom de *méthyloses* (*Bull. Soc. chim.*, 4e sér. 1928, t. **43**, p. 1).



(Glucose.)

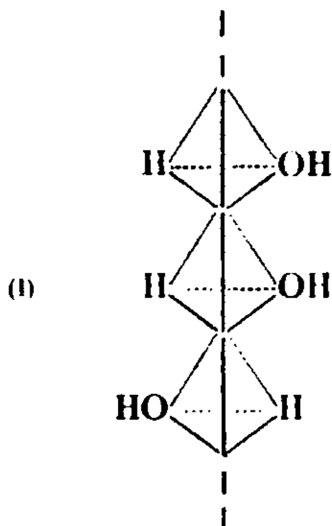


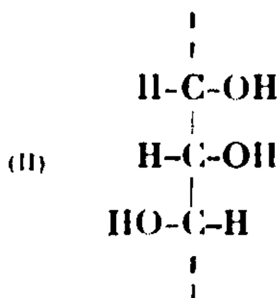
(Arabinose.)



(Rhamnose.)

Structure et formules stéréochimiques du glucose et des substances voisines. — Si l'on fait intervenir les notions de tétravalence du carbone dans les représentations schématiques ci-dessus, on doit tenir compte des positions différentes que les atomes d'hydrogène et les hydroxyles peuvent occuper par rapport à chacun des atomes de carbone alcooliques, comme par exemple dans la formule (I), ou, en remplaçant la figure tétraédrique du carbone par son symbole (II), comme dans la formule (II).

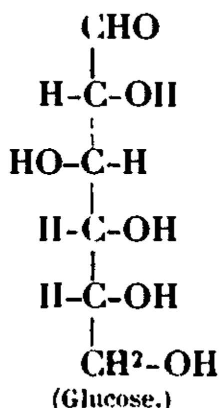
(I) 

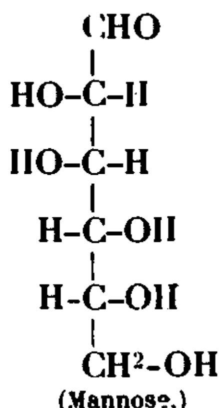
(II) 

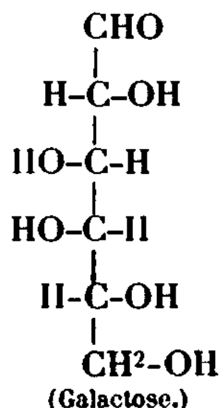
On a alors la possibilité de représenter les divers glucoses de même formule globale, comme le glucose ordinaire, le galactose et le mannose, ou l'arabinose et le xylose, ou encore le lévulose et le sorbose, par des formules stéréochimiques différentes, dans lesquelles les atomes d'hydrogène et les hydroxyles occupent des positions particulières a chaque molécule sucrée. C'est le mode de représentation auquel s'est arrêté Em. Fischer dans ses recherches classiques sur les substances sucrées [**11**]. Voir à la page suivante les formules admises par ce savant pour les trois premiers hexoses dont je viens de rappeler les noms.

Ces formules sont dissymétriques, elles renferment même plusieurs atomes de carbone pourvus de ce caractère, ce qui est conforme à l'existence constante d'un pouvoir rotatoire chez les glucoses, ce qui, d'autre part, laisse prévoir deux antipodes optiques pour chaque espèce de glucose.

Em. Fischer a confirmé cette prévision par l'expérience et a


(Glucose.)


(Mannose.)


(Galactose.)

proposé de distinguer les deux antipodes optiques par l'apposition des lettres *d* et *l*, suivies d'un trait d'union, au nom des glucoses considérés. Les trois formules ci-dessus correspondent aux antipodes naturels, c'est-à-dire au *d*-glucose, au *d*-mannose et au *d*-galactose (5).

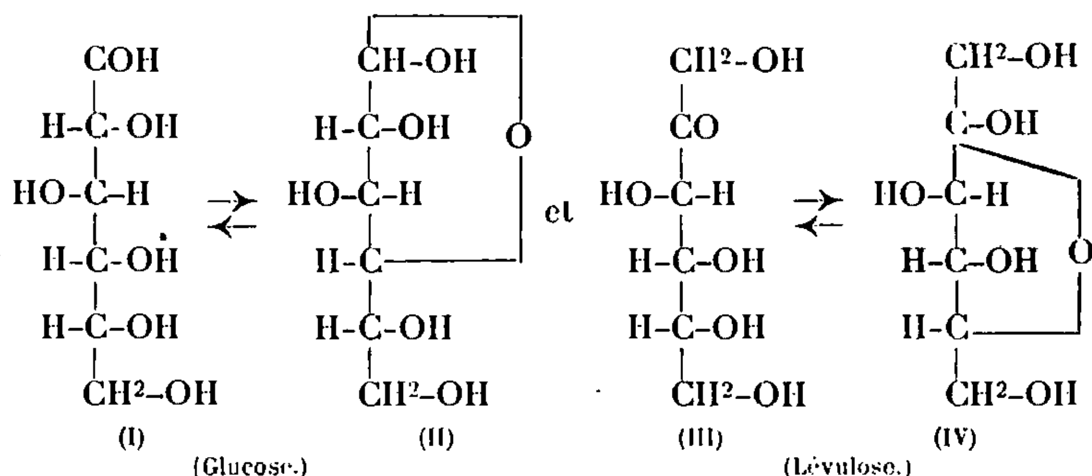
Formes oxydiques ou cycliques. — Un caractère extrêmement remarquable des glucoses en général est ce qu'on pourrait appeler leur mutabilité. Suivant certaines conditions physiques, la chaleur et surtout la dissolution, suivant des changements très faibles de réaction du milieu, ils subissent des transformations plus ou moins profondes, d'abord très facilement réversibles, ensuite plus stables, puis finalement irréversibles. Ces transformations, dues à des déplacements d'atomes ou de groupes d'atomes dans la molécule, entraînent non seulement des modifications de propriétés physiques, mais parfois des changements importants de propriétés chimiques.

C'est ainsi que l'on a observé depuis longtemps que le glucose, le lévulose et avec eux les autres glucoses ne se comportent pas toujours comme de véritables aldéhydes ou de véritables cétones. En interprétant les propriétés du glucose ordinaire, Colley a émis l'hypothèse, en 1876, que l'atome d'oxygène du chaînon primitivement réducteur doit joindre alors deux atomes de carbone [**12**]. L'hypothèse a été proposée à nouveau par Tollens en 1883 et étendue par lui au lévulose [**13**]. Enfin, Em. Fischer l'a généralisée dans ses publications à tous les composés du groupe.

Cette hypothèse implique le transport d'un atome d'hydrogène alcoolique sur le chaînon qui porte le carbonyle et *vice versa*, suivant les conditions auxquelles le sucre est soumis. On en trouvera un exemple dans les formules (I), (II), (III) et (IV) de la page 633.

Quand le glucose et le lévulose affectent les structures (I) ou (III), ils réagissent réciproquement comme des aldéhydes ou des cétones et, en même temps, comme des polyalcools; quand ils passent aux formes (II) ou (IV), ils ne se comportent plus qu'à la manière de polyalcools avec un pont oxydique. On observera que ce passage fait disparaître une fonction alcoolique et crée, à la place du groupement réducteur, un groupement hydroxylé spécial, celui que

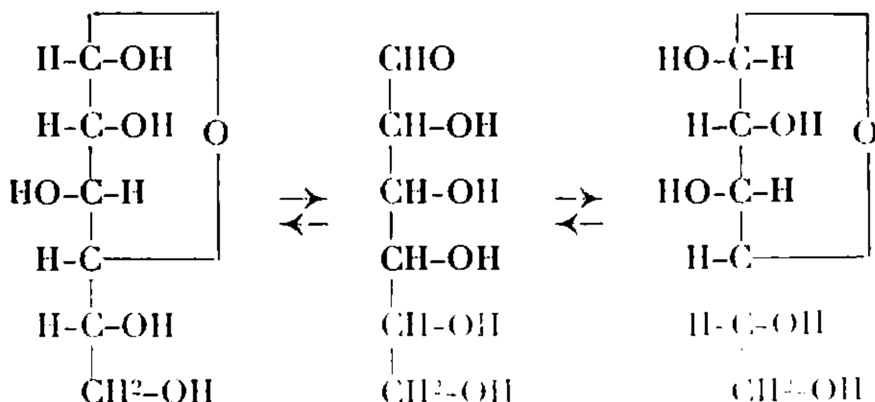
(5) Il faut retenir que les appositions *d*- et *l*- n'indiquent pas le sens du pouvoir rotatoire, mais la parenté qui existe entre les glucoses d'une même série : *d*- pour ceux de la série du *d*-glucose ou glucose ordinaire, *l*- pour ceux de la série de son antipode optique, préparé synthétiquement.



l'on appelle quelquefois pseudoréducteur. En principe, à l'état libre et dans les conditions ordinaires, un glucose affecte la structure oxydique; c'est seulement au cours de certaines réactions qu'il se convertit au fur et à mesure en la forme aldéhydique ou cétonique. Il n'est pas interdit de supposer que les formes réductrices et les formes oxydiques existent côte à côte, dans certains cas, à l'état d'équilibre.

Formes α et β du glucose. — Nous voici maintenant à même de comprendre sans difficulté un nouvel exemple de l'extrême mutabilité des glucoses. En général, quand on dissout un de ces composés dans l'eau froide et qu'on examine aussitôt la solution au polarimètre, on voit que le pouvoir rotatoire varie avec le temps, d'abord très vite, puis plus lentement et se fixe à une certaine valeur dépendante de la concentration et de la température. C'est le phénomène de la *mutarotation*, découvert par Dubrunfaut en 1846 [**14**] et dont nos Collègues, MM. les professeurs Cl. Hudson et T. Lowry ont bien voulu se charger de nous entretenir en détail dans une prochaine séance.

On admet aujourd'hui que ce phénomène est dû à la production, au sein du liquide, de deux variétés de glucose, de pouvoirs rotatoires différents, variétés transformables l'une dans l'autre, en passant par la forme aldéhydique, et se tenant en équilibre, par exemple :

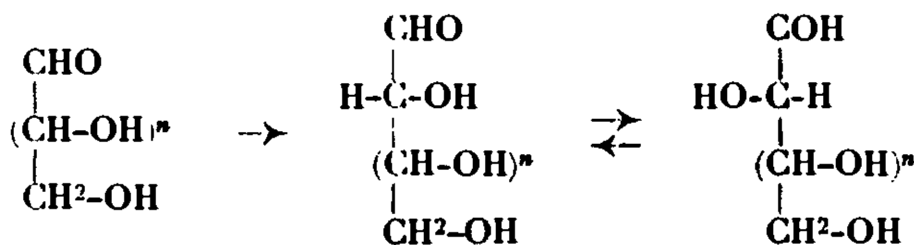


Ces deux variétés ont une existence réelle et on les désigne par les lettres grecques α et β. Lorsqu'il s'agit du glucose ordinaire, la

variété α est la variété commune, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +110°$, tandis que la variété β, obtenue à l'état isolé par Ch. Tanret [**15**], possède un pouvoir rotatoire de $+19°$ seulement. Lorsque ces deux variétés sont en équilibre dans l'eau, il y a environ 37 parties de la première pour 63 parties de la seconde, d'après le pouvoir rotatoire qui est alors de $+53°$ environ.

Diverses questions de nomenclature. — Deux remarques s'imposent ici pour éviter certaines confusions. Lorsque, d'une part, Ch. Tanret s'est préoccupé de résoudre le problème de la mutarotation, il a donné le nom de variété β au mélange en équilibre, mélange qu'il croyait être une variété particulière, et celui de variété γ à celle de pouvoir rotatoire faible. Il faut bien prendre garde de confondre cette ancienne variété γ, devenue aujourd'hui β, avec le γ-glucose dont il sera question tout à l'heure et dont la connaissance est beaucoup plus récente.

Quand, d'autre part, on utilise la méthode à l'acide cyanhydrique dite de Kiliani-Fischer pour passer d'un glucose à un autre plus riche d'un chaînon CH.OH, on obtient à la fois deux stéréoisomères :



Em. Fischer a préparé ainsi deux gluco-heptoses à partir du glucose, deux manno-heptoses à partir du mannose, etc. Il les a appelés, en attendant mieux, α- et β-gluco-heptoses, α- et β-manno-heptoses, etc., la lettre α étant appliquée à celui des deux isomères qui était obtenu le premier. On comprend qu'il n'y a aucune relation entre ces appellations pratiques et les précédentes.

Il serait désirable que l'on s'entendît, à la Conférence internationale, pour limiter et réglementer l'emploi des lettres grecques dans la nomenclature des glucoses et de leurs dérivés.

Puisque nous touchons aux questions de nomenclature, je signalerai ici pourquoi la Commission internationale de Chimie biologique a pris la décision de substituer le mot *oses* au mot *glucoses* pour désigner les sucres simples réducteurs [**16**]. L'avantage de cette substitution est facile à saisir.

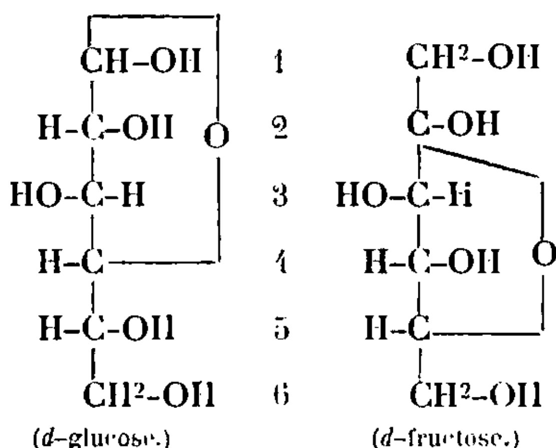
Dès que l'on a généralisé le mot glucose, on a éprouvé le besoin de donner un nouveau nom au glucose ordinaire, afin d'éviter des confusions et on l'a appelé *dextrose*, à cause de son pouvoir rotatoire dextrogyre. Mais, plus tard, Em. Fischer, ayant réussi à préparer l'antipode optique de ce sucre, c'est-à-dire un glucose doué de toutes les propriétés physiques et chimiques du glucose ordinaire avec la seule différence que le pouvoir rotatoire est de signe opposé, par conséquent lévogyre, a fait observer que le nom de dextrose devenait illogique et qu'il valait mieux conserver le nom imaginé autrefois par J.-B. Dumas. Pour une raison analogue,

Em. Fischer a aussi proposé de remplacer le nom de lévulose par celui de *fructose*.

Depuis, les découvertes se sont ajoutées aux découvertes ; il n'y a pas seulement un *d*-glucose et un *l*-glucose, mais deux variétés α et β de chacun de ces sucres, sans compter d'autres variétés théoriquement possibles et dont l'étude est déjà commencée. Dans ces conditions, il devient de plus en plus difficile de s'exprimer avec clarté et parfois même sans courir le risque de commettre des erreurs. Au contraire, en réservant avec Em. Fischer le nom de glucose au glucose ordinaire, à son antipode optique et aux variétés de ces formes de sucres, en adoptant, d'autre part le mot *oses* comme terme général pour les sucres simples réducteurs, il n'y a plus de confusion possible.

Plusieurs variétés oxydiques : variétés instables. — Si l'on se reporte maintenant aux formules oxydiques du glucose et du fructose utilisées par Em. Fischer, formules que j'ai rappelées plus haut. on voit que le pont est établi entre le carbone de la fonction primitivement réductrice et un carbone situé, non pas à côté, mais à une certaine distance du premier.

Afin de pouvoir distinguer facilement les divers atomes de carbone de la chaîne sucrée, adoptons de les numéroter (6) à partir du chaînon pseudoaldéhydique pour les aldoses et de l'extrémité de la chaîne la plus voisine du groupement pseudocétonique pour les cétoses :



(*d*-glucose.) (*d*-fructose.)

Dans cette notation, le pont du glucose est situé en 1.4 et celui du fructose en 2.5. M. Bergmann [**17**] place ces chiffres entre deux crochets [1.4] et [2.5].

De telles situations, qui correspondent à la présence dans les deux molécules sucrées de cycles pentatomiques (quatre atomes de carbone et un d'oxygène) (7), ont, à l'origine, été adoptées arbitrairement, par simple analogie avec ce que l'on admettait au sujet de la structure des lactones dérivant des oses par oxydation et perte d'une molécule d'eau. Les travaux récents s'accordent au con-

(6) Plusieurs auteurs se servent ici encore de lettres grecques. Après les remarques que j'ai faites, on comprend que je donne la préférence aux numéros d'ordre.

(7) On peut considérer ces cycles comme dérivant de l'oxyde de tétraméthylène ou bien encore du furane.

traire à écarter davantage les points d'appui du pont oxydique, à les placer en 1.5 pour le glucose et en 2.6 pour le fructose (8).

En outre, si on n'envisage que les fonctions chimiques en présence, on ne voit pas pourquoi, à la facilité près de formation, le pont oxydique n'aurait pas lieu entre le chaînon pseudoréducteur et l'un ou l'autre des chaînons alcooliques. On se trouverait alors en mesure de prévoir autant de variétés oxydiques d'un ose que celui-ci renferme de fois la fonction alcool.

A la suite de nombreuses recherches ayant pour point de départ les découvertes de deux nouvelles lactones dérivées du glucose et du mannose par Nel [**18**] et celle, réalisée par Em. Fischer d'une forme imprévue, de méthylglucoside [**19**], on connaît des variétés de cette nature.

On est d'accord, par exemple, pour admettre que le fructose engagé dans la molécule du saccharose ou de l'inuline possède un pont oxydique différent de celui du fructose ordinaire, en 2.5 au lieu de 2.6. Cette variété de fructose est très instable à l'état libre et, lorsqu'on la dégage de ses combinaisons par l'action des acides ou des diastases, elle se convertit au fur et à mesure en la variété ordinaire.

L'étude des variétés oxydiques des oses constitue aujourd'hui un des chapitres les plus importants de l'histoire des glucides. Notre collègue, M. le professeur Haworth, qui est un de ceux qui ont le plus contribué à son développement, exposera tout à l'heure les principaux résultats obtenus et montrera les progrès que l'étude des structures oxydiques a permis de réaliser, depuis quelques années, dans la connaissance des oses et des corps qui en dérivent.

Formes spatiales des oses. -- Sans rien enlever à l'intérêt de son rapport, je dois mentionner que l'étude des structures oxydiques, celles des glucosanes dont je dirai un mot plus loin, celle aussi de certaines combinaisons des oses, ont amené peu à peu les chimistes à introduire de nouvelles considérations dans la représentation et la nomenclature des oses.

Quand les quatre valences d'un atome de carbone sont saturées par des atomes ou groupes d'atomes identiques, les directions suivant lesquelles elles s'exercent sont régulièrement écartées les unes des autres d'un angle de 109° 28'. Même en supposant l'atome de carbone assez plastique pour que les directions visées subissent des modifications lorsque les valences sont saturées inégalement, il n'est guère probable qu'une chaîne sucrée se développe dans l'espace suivant une ligne droite. Elle doit affecter, au contraire, une forme plus ou moins recourbée, pouvant, si l'angle de 109° 28 est conservé, aboutir à un anneau presque complet lorsqu'il y a cinq à six atomes de carbone. Sans entrer dans le détail des formes possibles (hélicoïdales ou non, diversement articulées), on comprend qu'il y a là une cause de rapprochement de la fonction réductrice et de certains hydroxyles favorable à la réalisation ou à la stabilité de tels ou tels ponts oxydiques.

(8) Les cycles devraient alors être considérés comme dérivant de l'oxyde de pentaméthylène ou du pyrane.

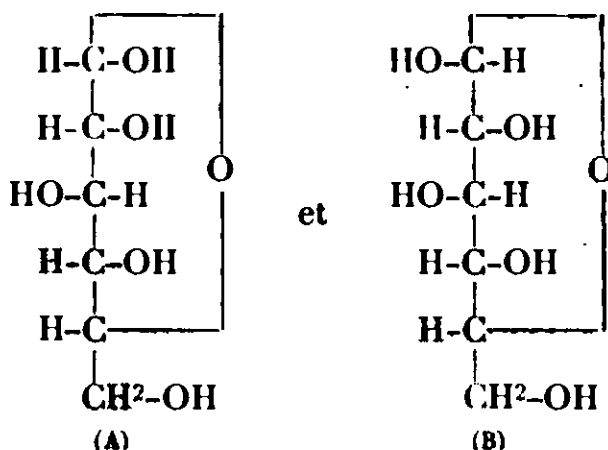
Il n'est pas facile d'exprimer clairement par des formules planes les configurations spatiales que l'on peut ainsi concevoir. Il faut pour y arriver, recourir à l'emploi de figures en perspective ou à des images stéréoscopiques. Le plus commode pour l'étude de certains problèmes nouveaux relatifs aux oses est de se servir des modèles solides, obtenus, comme l'a proposé Haworth [**20**], avec des sphères de couleurs différentes, selon les atomes, de diamètres proportionnels à ceux-ci et munies de broches convenablement orientées en guise de liaisons. On dispose alors d'un moyen de représentation des oses et de leurs dérivés beaucoup plus suggestif que les formules planes employées jusqu'ici. Ces modèles ne sont pas indispensables dans la plupart des cas, mais ils le deviennent presque dans certains, comme vous aurez l'occasion de vous en rendre compte.

Filiation rationnelle des oses. — Nous voici maintenant arrivés à l'examen de certaines relations structurales très délicates des oses les uns avec les autres.

Nous avons vu qu'il existe deux séries d'oses qualifiées par Em. Fischer de série *d*- et de série *l*-. Quand on passe d'un ose déterminé à un autre, soit par addition d'un groupement CH.OH (méthode de Kiliani-Fischer), soit par soustraction d'un tel groupement (méthodes de Wohl, de Ruff ou de Weermann), parfois même, sans changer la longueur de la chaîne, par isomérisation (méthodes de Lobry de Bruyn et van Ekenstein ou de Fischer), les relation des substances en réaction sont évidentes et tous les oses nouveaux appartiennent à la série, *d*- ou *l*-, de l'ose initial. Il en est autrement avec certains processus de synthèse moins directs et l'on peut être conduit alors à des appellations erronées. En partant de l'aldéhyde glycérique dextrogyre et en s'appuyant sur les résultats fournis par la méthode de synthèse ascendante à l'acide cyanhydrique, Wohl et Freundenberg se sont efforcés d'établir une filiation continue de tous les représentants d'une série les uns avec les autres et ils ont basé là-dessus une nomenclature simple et rationnelle des oses et de leurs dérivés [**21**]. D'après cette nomenclature, l'arabinose ordinaire est toujours le *l*-arabinose, le glucose et le galactose ordinaires sont toujours le *d*-glucose et le *d*-galactose, etc., mais le xylose naturel, ainsi que le thréose, le gulose et l'idose, placés par Em. Fischer dans la série *l*-, sont considérés comme appartenant à la série *d*-. Parmi les cétoses, le sorbose ordinaire, qui était le *d*-sorbose d'Em. Fischer, devient le *l*-sorbose.

Formules de l'α- et du β-glucose. — On a été plus loin encore et l'on a essayé de déterminer laquelle des formules possibles convient à chacune des variétés α et β du glucose ordinaire. On se rappelle ces formules qui, d'après les dernières recherches de Haworth et de son école, répondraient aux schémas (A) et (B) (v. page 638).

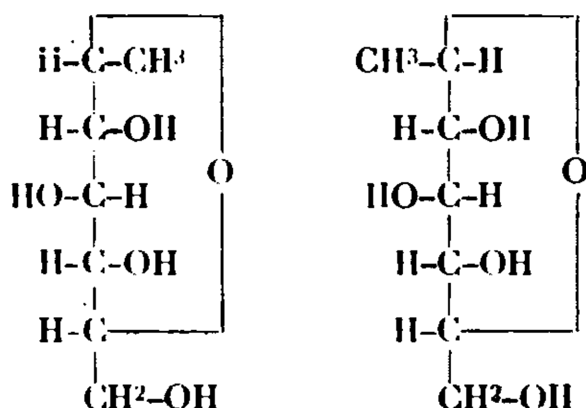
Est-ce la formule (A) ou la formule (B) qui convient au glucose α et réciproquement ? La question est d'autant plus intéressante à résoudre que les deux variétés de sucre n'ont pas le même degré de stabilité. A l'état libre, dans une solution en équilibre, c'est, nous l'avons vu, la variété α qui domine ; en combinaison à l'état



d'osides les plus divers: maltose, saccharose, glycogène, amidon, cellulose, arbutoside, salicoside, etc., c'est au contraire la variété β que l'on trouve.

J. Böeseken a fourni les premiers éléments de réponse à ce délicat problème [**22**]. D. Klein avait découvert, en 1876, que « certains alcools polyatomiques » tels que le glycérol, le mannitol et le glucose, augmentent fortement l'acidité d'une solution aqueuse d'acide borique [23]. En reprenant et généralisant l'étude de ce phénomène, Böeseken a reconnu que l'exaltation d'acidité de la solution d'acide borique a lieu chaque fois que la substance ajoutée renferme deux hydroxyles, à condition, cependant, que ces hydroxyles appartiennent à deux atomes de carbone voisins et qu'ils soient, en outre, rapprochés dans l'espace. Si les deux hydroxyles sont situés de part et d'autre de la molécule, l'influence sur l'acide borique devient très faible.

Appliquant alors cette observation aux deux variétés α et β du glucose, Böeseken a constaté : 1° qu'au moment de l'addition de glucose α l'acidité augmente, mais diminue ensuite jusqu'à une valeur fixe ; 2° que l'acidité à peine modifiée lorsqu'on ajoute du glucose β remonte peu à peu jusqu'à la valeur définitive atteinte dans l'expérience précédente ; 3° que les glucosides α et β, dans lesquels l'hydroxyle né du groupement réducteur est éthérifié par l'alcool méthylique :



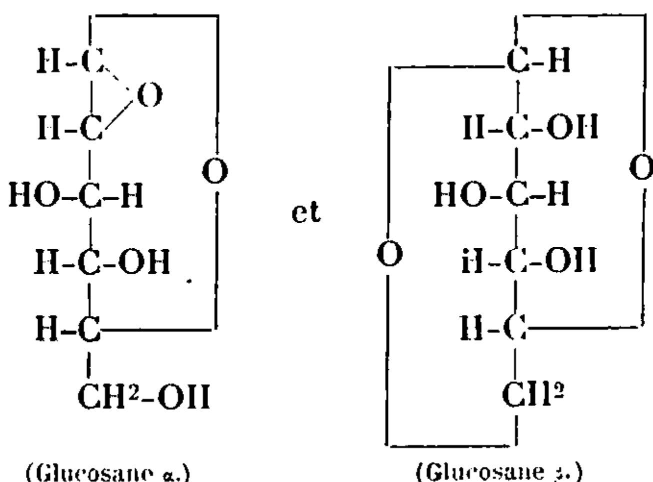
n'ont presque pas d'action ; 4° que le glucose méthylé à la fois en 2, en 3, en 4 et en 6, n'agit pas davantage que les deux glucosides précédents. Et Böeseken a conclu que la formule (A) dans laquelle

il y a deux hydroxyles (1 et 2) en voisinage immédiat, convient seule au glucose α.

C'est aussi la conclusion à laquelle est arrivé A. Pictet, à la suite des belles recherches qu'il a entreprises, seul ou avec ses élèves, sur les anhydrides du glucose [**24**].

Il existe deux composés de cette nature : la glucosane obtenue autrefois par Gélis en chauffant le glucose ordinaire ou glucose α [**25**] et la lévoglucosane découverte par Ch. Tanret en dédoublant le picéoside (9) par la baryte [**26**]. Cette seconde glucosane a été reproduite, depuis, par distillation sèche dans le vide, non seulement de divers osides, y compris l'amidon et la cellulose, [A Pictet et Goudet, **27**], [A. Pictet et Sarasin, **28**] dans lesquels le glucose est engagé sous la forme β, mais du glucose β lui-même, [Karrer, **29**].

En outre du pont oxydique en 1.4, ou plutôt, d'après Haworth, en 1.5, l'anhydride du glucose α possède un cycle en 1.2 et celui du glucose β un cycle en 1 6. Les formules de ces deux anhydrides seraient donc les suivantes :

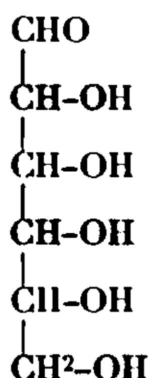


(Glucosane α.) (Glucosane β.)

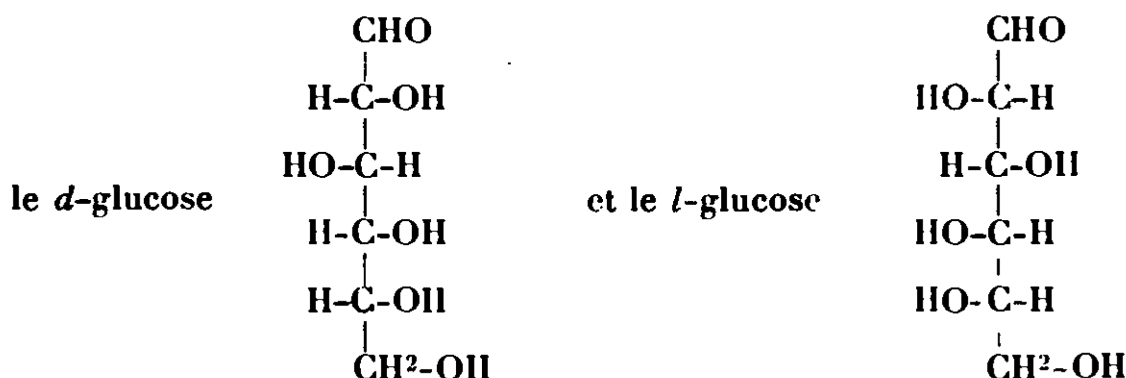
On voit très bien comment la configuration attribuée ci-dessus au glucose α, dans laquelle les hydroxyles 1 et 2 sont très rapprochés dans l'espace, favorise la production de la glucosane de Gélis. La seconde configuration revient nécessairement alors au glucose β, mais on ne saisit pas aussi aisément, avec la formule plane, pourquoi il se fait dans ce cas un cycle en 1.6. Il faut s'imaginer que. dans l'espace, les extrémités de la chaîne sucrée quittent le plan du papier, se relèvent en une sorte d'anneau ou de tour de spire et que les atomes de carbone 1 et 6 se trouvent ainsi rapprochés. Ou bien il faut recourir à l'un des modèles solides dont j'ai parlé plus haut : les hydroxyles 1 et 6 apparaissent moins éloignés.

Le polymorphisme des oses. — Si on récapitule les faits acquis et les interprétations qui en ont été données, on voit que le glucose réagit le plus souvent comme un composé de la constitution :

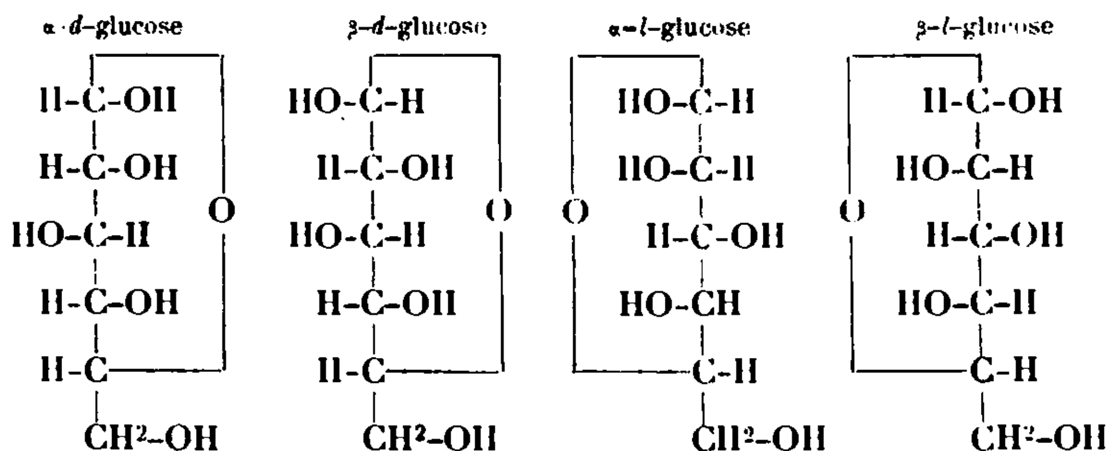
(9) Autrefois picéine. D'après la décision de la Commission internationale de réforme de la nomenclature de Chimie biologique, la désinence *ine* est réservée aux noms de corps azotés basiques ; les noms de corps non azotés doivent prendre une désinence en rapport avec la fonction chimique de ces corps.



Il est dissymétrique et l'on connaît ses deux antipodes optiques :



Chacun de ces antipodes est susceptible d'exister, selon les circonstances, sous les formes oxydiques α et β. D'où, en plus des deux formes aldéhydiques, quatre variétés de glucose :



Mais ce n'est pas tout. Dans les quatre variétés ci-dessus, le pont oxydique relie le carbone pseudo-aldéhydique (ou carbone 1) au carbone 5. Il pourrait le relier à un des autres qui sont aussi porteurs d'un hydroxyle alcoolique. De sorte que ce n'est pas quatre, mais vingt variétés oxydiques du glucose, dix pour chacune des formes *d-* et *l-* qu'il est théoriquement possible de prévoir. En fait, la stabilité des divers ponts n'est pas la même et, si l'on est en droit d'imaginer qu'à l'état libre, en dissolution, elles peuvent toutes coexister dans un certain équilibre, ce sont ordinairement les variétés avec un pont oxydique en 1.5 qui prédominent.

Ces nombreuses possibilités me paraissent mettre en évidence

d'une manière frappante le degré de développement auquel est arrivée aujourd'hui l'étude des oses et faire ressortir, en même temps, la complexité des problèmes que peuvent être appelés à résoudre ceux qui s'occupent des sucres.

Encore reste-t-il à tenir compte des particularités qui peuvent dépendre de la forme de la chaîne sucrée dans l'espace, forme dont nous n'avons qu'une idée tout à fait sommaire.

Il est bien évident que ce que je viens de résumer au sujet du glucose n'est qu'un exemple et s'applique, à des modalités près (dues au nombre des chaînons alcooliques, à la nature de la fonction réductrice, à la position du pont le plus stable), à toutes les autres espèces d'oses, aussi bien aldéhydiques que cétoniques.

Nombre des oses connus et à connaître. — Ces oses sont très nombreux. Sans dépasser le groupe de ceux à sept atomes, au delà duquel aucun ose, végétal ou animal, n'a encore été découvert, la théorie permet de prévoir, ramenés à la forme type réductrice, d'une part :

2 aldotrioses
4 — tétroses
8 — pentoses
16 — hexoses
et 32 — heptoses

d'autre part :

1 cétotriose
2 — tétroses
4 — pentoses
8 — hexoses
et 16 — heptoses

en ne comptant que les cétoses dont le carbonyle est fixé sur l'atome de carbone 2, comme dans le fructose et le sorbose, mais un nombre beaucoup plus élevé que celui des aldoses en C^5, en C^6 et en C^7, si on ajoute tous ceux dont le carbonyle occupe une place plus éloignée.

Beaucoup de chimistes, impressionnés à juste titre, par l'œuvre considérable et les nombreuses synthèses de E. Fischer, pensent que tous ou presque tous les oses prévus par la théorie sont à présent obtenus et décrits. Il est, au contraire, assez loin d'en être ainsi.

Sur les 62 aldoses dénombrés plus haut, qui représentent les oses les plus étudiés, on ne peut en considérer comme obtenus à l'état cristallisé et par conséquent identifiables que 19, soit environ 1/3. Une quinzaine d'autres ont été préparés artificiellement sous la forme de sirop, ne permettant pas la détermination de leurs constantes physiques (sauf, approximativement, celle de leur pouvoir rotatoire).

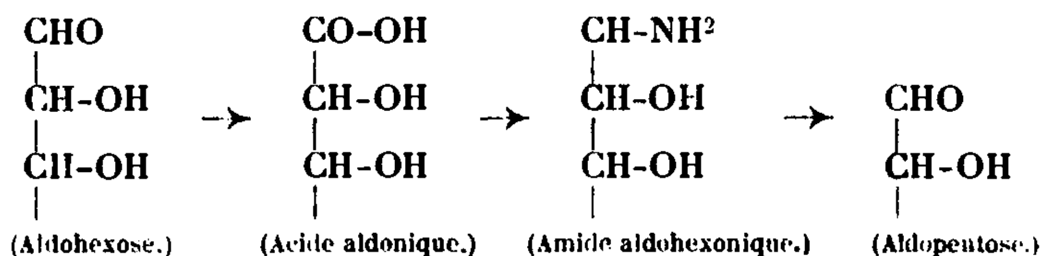
Quant aux cétoses, on ne peut même pas dire qu'on en connaisse une dizaine.

Comme ce sont les oses les plus accessibles qui ont été obtenus, il faudra beaucoup de travail et, malheureusement, de ressources

pour préparer les autres. Mais l'ensemble des matériaux ainsi rassemblés constituera une véritable mine de documents pour les physiciens et pour tous les chercheurs qui s'intéressent aux matières sucrées.

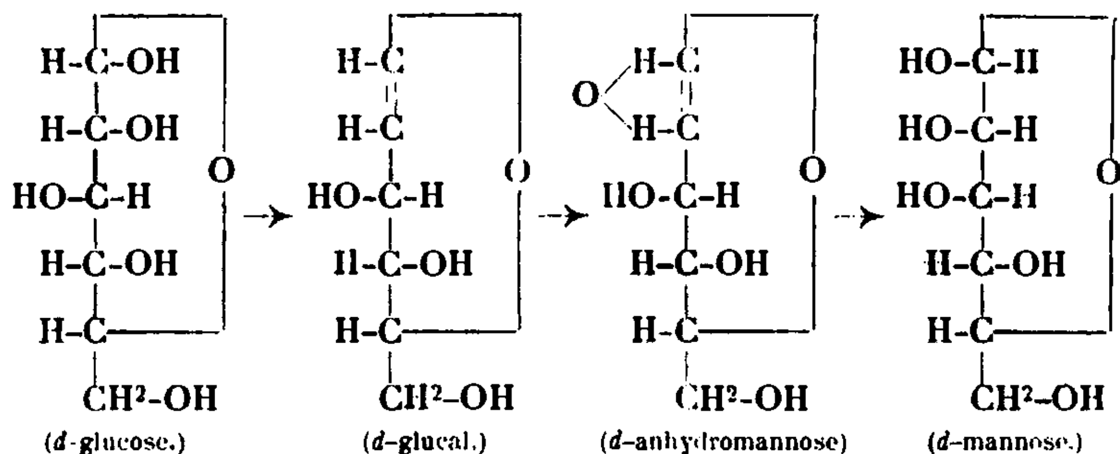
Nouvelles méthodes d'obtention artificielles. — Quelques méthodes purement chimiques de préparation des oses ont été imaginées depuis l'époque d'Em. Fischer et faciliteront dans une certaine mesure l'obtention des aldoses et des cétoses encore inconnus.

D'abord celle de Weermann qui permet, en passant par l'amide d'un acide aldonique, à l'aide de l'hypobromite de sodium, de diminuer la longueur d'une chaîne sucrée, selon le schéma ci-dessous :



Cette méthode a permis de transformer le *d*-glucose en *d*-arabinose, le *d*- et le *l*-galactose et *d*- et en *l*-lyxoses [**30**].

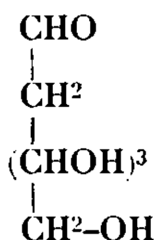
Ensuite une méthode de M. Bergmann et H. Schotte qui, en fixant deux hydroxyles sur un glucal par l'action successive de l'acide perbenzoïque et de l'eau, tantôt régénère l'ose dont on était parti pour préparer le glucal (en passant par l'ester acétique bromé), tantôt donne un isomère de cet ose par déplacement réciproque de l'atome d'hydrogène et de l'hydroxyle liés au carbone 2 (10). C'est ainsi que le rhamnal régénère le rhamnose, mais que le glucal donne du mannose [**31**] :



La fixation d'une seule molécule d'eau, par l'action à froid des

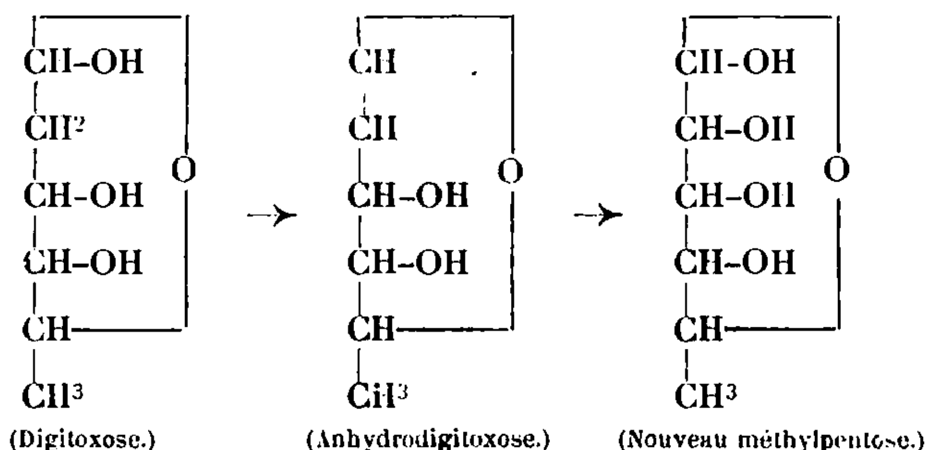
(10) Cette isomérisation particulière, correspondant à une demi-rotation du deuxiène chaînon carboné, a été découverte, comme on sait, par Em. Fischer, en étudiant les acides aldoniques (*Ber. d. ch. G.*, t. **23**, 1890, p. 799 et t. **27**, 1894, p. 3189), elle a reçu de Votocek le nom d'*épimérisation* et l'on dit du nouveau corps qu'il est l'épimère du précédent (*Ber. d. ch. G.*, t. **44**, 1911, p. 362).

acides dilués sur le glucal pur, donne naissance à un nouveau type d'oses, renfermant un atome d'oxygène de moins que le glucose; c'est le 2-désoxyglucose ou, par abréviation le 2-glucodésose [Bergmann, Schotte et W. Lechinsky, **32**] :



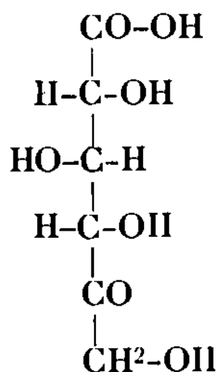
Une oxydation de l'ester acétique du glucal par l'ozone aurait, d'autre part, fourni par décapitation de la molécule, un *d*-arabinose [Em. Fischer, Bergmann et Schotte, **33**].

C'est, sans doute, en s'inspirant de l'une des méthodes précédentes que Windaus et Schwarte ont transformé le digitoxose de H. Kiliani en un nouveau méthylpentose [**34**] :



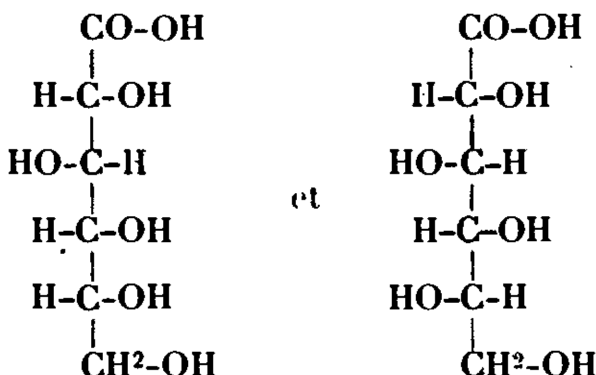
(Digitoxose.) (Anhydrodigitoxose.) (Nouveau méthylpentose.)

Enfin, on peut faire intervenir des acides oxyaldoniques. En traitant le glucose ou l'acide gluconique par l'acide nitrique froid, H. Kiliani a obtenu un acide oxygluconique [**35**] identique à celui qui résulte de l'action de la bactérie du sorbose sur les mêmes substances [Gab. Bertrand, **36**]. Cet acide renferme un groupement CO, situé en 5 :



Il peut donner, en conséquence, par réduction partielle, deux acides aldoniques isomères, ne différant l'un de l'autre que par la

position de l'hydroxyle engendré à droite ou à gauche du carbone 5 :



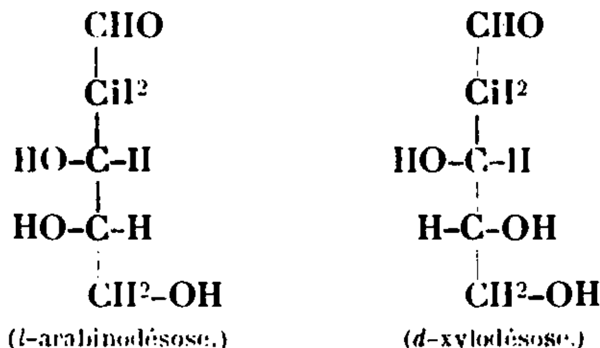
En réduisant à leur tour les nouveaux acides, de manière à les transformer en aldéhydes, on obtient deux oses à partir d'un seul.

La méthode a été généralisée. C'est ainsi que Votocek et Benès ont réussi, en partant de l'acide *l*-rhamnonique et en prenant l'acide azoteux comme oxydant, à préparer un acide *l*-oxyrhamnonique, puis un nouveau méthylpentose : le *d*-gulométhylose [**37**].

Derniers progrès réalisés dans l'obtention des oses. — En faisant usage des méthodes dites de synthèse, en hydrolysant certains osides naturels, en retirant parfois les produits tout formés de certains végétaux, on a passablement augmenté la liste des oses connus au temps d'Em. Fischer. On a aussi repris et complété l'étude de quelques espèces d'oses qui avaient été obtenues dans des conditions insuffisantes de pureté.

Le mannose, qui n'avait été rencontré que dans le règne végétal, à l'état de polyholosides de réserve dans certaines graines et tubercules, dans le bois des gymnosperme [**38**], a été retrouvé parmi les produits d'hydrolyse de l'albumine d'œuf par S. Frankel et C. Jellinek [**39**], parmi ceux du sérum de cheval par Z. Dische [**40**] et par H. Bierry [**41**]. Ces résultats portent à trois, avec le glucose et le galactose, le nombre des hexoses communs aux deux règnes du monde vivant (1).

En généralisant la méthode d'hydratation acide du glucal, J. Meissenheimer et H. Jung ont préparé le *l*-arabinodésose à partir du *l*-arabinal [**42**], P. Levene et T. Mori le *d*-xylodésose à partir du *d*-xylal [**43**] :



(1) Il est intéressant de noter que l'on vient de signaler aussi la présence du mannose dans le corps du bacille de la tuberculose (R. Anderson et A. Renfrew, *J. Amer. chem. Soc.*, t. **52**, 1930, p. 1252 ; M. Maxim, *Bull. Soc. chim. Romania*, t. **12**, 1930, p. 44).

En outre, les deux derniers auteurs ont retiré des produits d'hydrolyse de l'acide thymonucléique, un désoxypentose cristallisé, le thyminose, qui a été reconnu, en collaboration avec Mikeska, identique au *d*-2-ribodésose [**44**].

Mais ce sont surtout les séries des méthylpentoses et des heptoses qui ont été enrichies.

Les méthylpentoses ou méthyloses ont fait depuis longtemps l'objet de belles et patientes recherches de la part de Votocek et de ses collaborateurs (Benes, Bulir, Cerveny, Kastner, Krauz, Rac, Valentin, Vondracek). On en trouvera l'exposé principal dans une conférence faite il y a deux ans par Votocek à la Société chimique de France [**45**] et la suite dans la *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie.* Les nombreux résultats acquis au sujet de ces oses ont encore été augmentés de ceux tout récents de K. Freunenberg et K. Raschig [**46**]. Aujourd'hui, sur 16 isomères prévus sous la forme aldéhydique, 10 ont déjà été obtenus à l'état cristallisé; 4 par l'hydrolyse d'osides naturels et 6 par des méthodes artificielles. Cette avance apparaîtra d'autant plus remarquable que dans la série des hexoses, cependant très étudiée, on n'a encore obtenu que 6 isomères cristallisés et 6 à l'état de sirop sur les 16 que la théorie permet de prévoir.

La série des heptoses a fait aussi de notables progrès. Em. Fischer avait déjà préparé six représentants aldéhydiques de cette série (sur 32) dont quatre sous la forme définissable de cristaux. Depuis, G. Peirce a obtenu et vu cristalliser le β-*d*-mannoheptose [**47**], La Forge a préparé l'α- et le β-*d*-guloheptose, dont le premier à l'état cristallisé [**48**].

Mais, surtout, on a découvert plusieurs heptoses cétoniques. On ne connaissait, au temps d'Em. Fischer, que le perséulose et le volémulose, obtenus par l'action oxydante de la bactérie du sorbose sur la perséite et la volémite [Gab. Bertrand, **49**]. Non seulement il a été possible de réaliser un nouveau cétoheptose : l'heptulose, par l'action de la même bactérie sur l'α-*d*-glucoheptite [Gab. Bertrand et G. Nitzberg, **50**], mais La Forge a été assez heureux pour isoler un *d*-mannocétoheptose du fruit de l'avocatier [**51**] et, en collaboration avec C. Hudson, un autre heptose naturel, le sédoheptose, des tiges et des feuilles de *Sedum spectabile* [**52**].

Le sédose présente la curieuse propriété de fournir un anhydride cristallisable, par perte d'une molécule d'eau, quand on le chauffe en solution additionnée d'acide chlorhydrique. Cette réaction est limitée par un équilibre et s'arrête lorsqu'il y a environ 80 0/0 d'anhydride.

Enfin, tout récemment, par application de la méthode d'isomérisation de Lobry de Bruyn et Van Ekenstein [**53**], W. Austin a transformé l'α-*d*-glucoheptose en un *d*-glucoheptulose qui paraît être l'antipode optique de l'heptulose de Gab. Bertrand et Nitzberg [**54**].

Le sucre normal du sang. — Les nombreuses recherches sur les oses, dont j'ai essayé de retracer depuis l'origine et surtout depuis Em. Fischer la marche ascendante et toujours plus audacieuse, n'ont pas seulement de l'intérêt au point de vue purement chimique

on physico-chimique, elles en présentent aussi au point de vue biologique. Ces points de vue sont d'ailleurs beaucoup plus étroitement liés qu'on pourrait le supposer au premier abord : tandis que les progrès accomplis dans l'étude des oses considérés en eux-mêmes, c'est-à-dire l'étude de leurs caractères physiques, de leurs réactions chimiques, de leur structure et de leur configuration spatiale, permettent de mieux interpréter les phénomènes auxquels ils donnent lieu dans l'organisme vivant, les observations effectuées par les biologistes au sujet de ces composés posent des problèmes inattendus aux physiciens et aux chimistes et les portent à la réalisation de nouvelles découvertes. C'est ce qui arrive, par exemple, depuis quelques années, à propos du sucre normal du sang.

J'ai dit que les diverses formes et variétés du glucose étaient inégalement stables. La forme aldéhydique, la seule sous laquelle on croyait autrefois que le glucose existe, ne se manifeste qu'au cours de certaines réactions; on ne l'a pas obtenue à l'état libre. Le glucose cristallisé est d'ordinaire presque entièrement sous l'une des formes oxydiques α ou β. Quand on le dissout, ces formes étant rapidement transformables l'une dans l'autre, on obtient un mélange en équilibre dans lequel la forme α l'emporte beaucoup en quantité sur la forme β. Chose curieuse, dans les combinaisons naturelles du glucose, telles que le sucre de canne ou celui du lait, dans l'amidon, le glycogène, la cellulose, dans un grand nombre d'hétérosides (12), ce n'est pas la forme α qui est engagée, mais la forme β, la moins stable des deux, du moins en solution aqueuse.

Mais il y a plus. Des physiologistes admettent aujourd'hui que les formes α et β ne sont pas immédiatement assimilables par l'organisme de l'homme et des animaux, qu'elles doivent subir au préalable une transformation en une variété plus instable et plus réactive qu'ils ont d'abord appelée : glucose γ. Cette conception tire son origine des découvertes relativement récentes de Clark et de Hewitt et Pryde.

Clark a trouvé en 1916-1917 que l'utilisation du glucose est plus rapide quand sa solution a circulé d'abord à travers le pancréas. Il a constaté, en outre, que le pouvoir rotatoire du sucre diminue sous l'influence du pancréas sans qu'il y ait changement de pouvoir réducteur. Le pancréas contiendrait, d'après l'opinion de Clark, une substance active sur le pouvoir rotatoire du glucose et sur son oxydabilité (**55**).

Hewitt et Pryde ont observé, en 1920, une transformation identique en enfermant une solution de glucose dans une anse intesti-

(12) Dans la nouvelle nomenclature de Chimie biologique, les *glucides* sont divisés en *oses* et en *osides*. Les oses sont les glucides réducteurs non hydrolysables; les osides sont des glucides hydrolysables donnant par hydrolyse complète un ou plusieurs oses, accompagnés ou non d'autres substances. Les osides sont subdivisés à leur tour en *holosides* et *hétérosides*. Les holosides donnent à l'hydrolyse uniquement des oses; les hétérosides (anciens glucosides) donnent un ou plusieurs oses accompagnés de substances non glucidiques (C. R. 8e Cont. int. Chim., 1927).

nale de lapin vivant. Retirée de l'anse intestinale, la solution reprend son pouvoir rotatoire, ce qui prouve que le glucose n'a pas été détruit. Dans certaines expériences, le pouvoir rotatoire est descendu au dessous de + 19°, qui est celui du glucose β. Les auteurs ont supposé que la nouvelle variété de glucose était peut-être identique à celle contenue dans le γ-méthylglucoside d'Em. Fischer et l'ont désignée sous le nom de γ-glucose [**56**].

Je rappelle que l'apposition de la lettre grecque γ ne correspondait pas dans l'esprit d'Em. Fischer à une structure déterminée de la substance obtenue par lui, mais indiquait seulement que cette substance était différente des variétés α et β déjà connues. Avec plusieurs autres, cette désignation prête à confusion et il vaudrait mieux la supprimer.

En poursuivant ces recherches, Winter et Smith ont reconnu, en 1923, que le pouvoir rotatoire du sang normal, calculé d'après le pouvoir réducteur du glucose ordinaire, est plus bas que celui du mélange en équilibre α et β, quelquefois même plus bas que celui du β-glucose seul. Il s'agirait ici encore de la nouvelle variété. Cette variété donne la même osazone que le glucose ordinaire, mais elle décolore plus rapidement le permanganate de potassium [**57**].

Enfin, Lundsgaard et Holboell ont constaté en 1924-1925 que l'insuline retirée du pancréas, inactive sur le glucose ordinaire, diminue le pouvoir rotatoire de celui-ci, sans toucher au pouvoir réducteur, quand on ajoute en même temps, à la solution, du muscle broyé frais. Le muscle broyé seul est sans action [**58**]. Lundsgaard et Holboell ont reconnu aussi que le sang des diabétiques contient du glucose ordinaire, tandis que celui des individus sains renferme la variété instable à pouvoir rotatoire bas; d'autre part, que l'injection d'insuline aux diabétiques fait apparaître le nouveau sucre [**59**]. Ces deux auteurs ont suggéré pour le sucre normal du sang le nom de néo-glucose (**60**).

En somme, des faits ci-dessus, il semble que le glucose ordinaire doive être transformé en une variété plus instable par l'action combinée de l'insuline et des tissus vivants avant d'être utilisé. Chez les diabétiques, cette transformation n'aurait pas lieu et le glucose ordinaire, ne représentant pas une substance normale du sang, serait éliminé par les reins.

Quelle est la nature du néo-glucose? Ce ne peut être, a priori, que la forme aldéhydique du glucose ou bien une des variétés oxydiques autre que les variétés ordinaires de l'α- et du β-glucose. On peut admettre provisoirement qu'il s'agit de l'une des variétés oxydiques ayant un pont entre les carbones 1 et 4, c'est-à-dire d'une variété à structure furanique. L'expérience montre, du moins, que dans la série des lactones gluconiques, la variété qui possède un pont en 1.4 est beaucoup moins stable que la variété ordinaire ou pyranique ayant un pont en 1.5.

L'existence du néo-glucose n'est pas encore acceptée par tous les expérimentateurs; elle a été niée, notamment, par Quagliariello et De Lucia [**61**] ainsi que par Roncato [**62**]. La question est loin d'être simple et elle est difficile à traiter. Le grand intérêt qu'elle soulève en tous cas est bien fait pour attirer l'attention des chi-

mistes spécialisés dans l'étude des oses et de leurs dérivés. Des recherches déjà nombreuses ont d'ailleurs été entreprises depuis plusieurs années sur les formes instables soit du glucose, soit d'autres espèces d'oses, — car la question est générale — par Haworth, Hirst, Humphreys, Irvine, Levene, Pryde, etc. Les comptes rendus en ont été publiés dans le *Journal of chemical Society* à partir de 1922 et dans le *Journal of biological Chemistry*, en 1924.

L'industrie et les oses. — L'industrie n'est pas restée non plus insensible aux progrès de la Chimie des oses.

On ne fabriquait autrefois industriellement que le glucose, par hydrolyse acide de l'amidon et de la fécule. Depuis, on fabrique par le même procédé du fructose, à partir de l'inuline des racines de topinambour ou de chicorée. On commence même à fabriquer du xylose, en utilisant diverses substances lignifiées, notamment le son de graines de cotonnier, les axes d'épis de maïs [Hudson et Harding, **63**], et les coques d'arachide [W. Emley, **64**]. Plusieurs tonnes de xylose ont déjà été obtenues à Anniston (Etats-Unis) avec le son de graines de cotonnier [**65**].

C'est surtout comme aliment sucré pour les diabétiques que ces dernières fabrications ont été entreprises. Dans le même but, on a industrialisé aussi l'oxydation du glycérol en dioxyacétone par la bactérie du sorbose [**66**] et jusqu'à celle du glucose en acide gluconique.

Enfin, on pense appliquer industriellement la synthèse classique des oses par condensation de l'aldéhyde formique. Guidés par les vues théoriques de Boussingault et de Beyer sur l'origine du glucose dans les plantes vertes, beaucoup de chimistes ont essayé d'obtenir ce sucre en partant de l'aldéhyde formique ou de son polymère, le trioxyméthylène. Le méthylènéthane, le formose, l'acrose, ont été les principaux produits, intéressants au point de vue théorique mais désastreux au point de vue des rendements, de ces nombreuses tentatives. Or, d'après un brevet britannique de l'année dernière [**67**], sur lequel je ne formulerai ici aucun jugement, brevet demandé par une Société de produits chimiques très connue et très puissante, on pourrait atteindre des rendements pratiques à la condition d'opérer la condensation, non pas en solution aqueuse, comme on l'avait toujours essayé, mais « en présence de substances miscibles à l'eau, telles que des alcools mono et polyvalents », en particulier de l'alcool méthylique.

Réjouissons-nous de ces applications de la Science à l'Industrie. Elles sont plus que des sources de profits matériels immédiats pour nos semblables, elles mettent à la disposition des hommes de laboratoire des moyens de travail plus puissants que ceux dont ils disposent d'habitude et leur suggèrent des questions auxquelles ils n'auraient probablement pas songé.

Pour rester dans les limites d'espace dont je disposais, j'ai dû m'en tenir aussi strictement que possible à l'histoire des oses, j'ai dû laisser dans l'ombre, notamment, celle des alcools et des acides qui correspondent à ces substances réductrices. Il y aurait là matière à d'autres rapports et peut-être l'Union internationale

s'en préoccupera-elle pour de futures Conférences. J'espère aussi que l'Union s'intéressera au côté biologique de la question que j'ai seulement effleuré et dont l'importance devient de jour en jour plus considérable.

Si, malgré ces restrictions, j'ai réussi à donner du développement de l'histoire des oses une image assez claire et assez fidèle, je ne regretterai pas d'avoir essayé de répondre au désir exprimé par le Comité scientifique de l'Union internationale de Chimie.

Principaux ouvrages traitant des oses publiés depuis l'année 1909 :

Em. Fischer, *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente*, J. Springer, édit., Berlin, 1909.
K. Neuberg et B. Rewald, *Kohlenhydrate*, J. Springer, édit., Berlin, 1911.
B. Tollens, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, 3e édit., J. A. Barth, édit., Leipzig, 1914.
E. F. Armstrong, *The simple carbohydrates and the glucosides*, Londres et New-York, 1919.
Van der Haar, *Anleitung zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide*, Berlin, 1920.
G. Zemplen et F. Nord, *Kohlenhydrate*, Urban et Schwarzeberg, édit., Berlin et Vienne, 1922.
J. Böeseken, *The configuration of the saccharides*, 2 parties. Leyden, sans date (paru en 1924).
Pringsheim et Leibowitz, *Zuckerchemie*, Leipzig, 1925.
M. Cramer, *Les sucres et leurs dérivés*, Doin, édit., Paris, 1927.
W. N. Haworth, *The constitution of sugars*, Ed. Arnold, Londres, 1929.

Bibliographie des travaux cités.

1. *Chem. Ann.*, von Crell, 1792, t. **1**, p. 218 et 345.
2. *Journ. Phys.*, fév. 1802 et *Ann Chym.*, 1806, t. **57**, p. 131 et 225.
3. *Ann. Chym.*, 1815, t. **95**, p. 319.
4. *Schweigger's Journ.*, 1811, p. 108.
5. *Ann. Phys. Chim.*, 1819, t. **12**, p. 172.
6. Tome **6**, p. 273, marquée par erreur 375, Paris.
7. *Ber. d. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 3684.
8. *Bull. Soc. chim.* [2], 1881, t. **36**, p. 144.
9. *Ber. d. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 767.
10. *Gazz. chim. ital.* [1], 1911, t. **42**, p. 238.
11. *Ber. d. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 3189.
12. *C. R.*, 1876, t. **70**, p. 401 et *Ann. Chim. Phys.* [4], 1876, t. **21**, p. 363.
13. *Ber. d. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 921.
14. *Ann. chim. Phys.* [3], 1846, t. **18**, p. 99.
15. *Bull. Soc. chim.* [3], 1895, t. **13**, p. 728 et 1905, t. **33**, p. 337.
16. Gab. Bertrand. *Bull. Soc. chim.*, 1927, t **9**, p. 854.
17. *Ber. d. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2150.
18. *Ann. der Chem.*, 1914, t. **403**, p. 204.
19. *Ber. d. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 1980.
20. *The constitution of sugars*, 1929, Londres.
21. *Ber. d. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 309 et 1925, t. **58**, p. 451.

22. *Ber. d. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 2612 et *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1921, t. **40**, p. 558.
23. *Bull. Soc. chim.* [2], 1878, t. **29**, p. 195.
24. *Helv. chim. Acta*, 1920, t. **3**, p. 649.
25. *C. R.*, 1860, t. **51**, p. 331.
26. *Bull. Soc. chim.* [3], 1894, t. **11**, p. 949.
27. *Helv. chim. Acta*, 1919, t. **2**, p. 698.
28. *Ibid.*, 1918, t. **1**, p. 87.
29. *Ibid.*, 1920, t. **3**, p. 258.
30. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1918, t. **37**, p. 16.
31. *Ber. d. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 440.
32. *Ibid.*, 1922, t. **55**, p. 158 et 1923, t. **56**, p. 1052.
33. *Ibid.*, 1920, t. **53**, p. 509.
34. *Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen.* 1926, p. 1.
35. *Ber. d. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 79 et 2822.
36. *Ann. Chim. Phys.* [8], 1904, t. **3**. p. 181.
37. *Rozpravy Ceské Akad.*, 1927, t. **35**.
38. A ce dernier sujet, voir : Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* [3], 1900, t. **23**, p. 87 ou *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 1025.
39. *Biochem. Zeits.*, 1927, t. **125**, p. 392.
40. *Ibid.*, 1928, t. **201**, p. 74.
41. *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 404.
42. *Ber. d. ch. G.*, 1929, t. **60**, p. 1462.
43. *Journ. biol. Chem.*, 1929, t. **23**, p. 803.
44. *Ibid.*. 1930, t. **25**, p. 785.
45. *Bull. Soc. chim.* [4], 1928, t. **43**, p. 1.
46. *Ber. d. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1750, et 1929, t. **62**, p. 373.
47. *Journ. biol. Chem.*, 1915, t. **23**, p. 327.
48. *Ibid.*, 1920, t. **41**, p. 251.
49. *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 201, et 1909, t. **149**, p. 225.
50. *Bull. Soc. chim.* [4], 1928, t. **43**, p. 663 et 1019.
51. *Journ. biol. Chem.* 1916-1917, t., **22**, p. 511.
52. *Ibid.*, 1917, t. **30**, p. 61, et 1920, t. **42**, p. 367.
53. *Rec. trav. chim. Pas-Bas*, 1897, t. **14**, p. 36 et plus loin.
54. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 2106.
55. *Journ. exp. Med.*, 1916, t. **24**, p. 621 et 1917, t. **26**, p. 721.
56. *Biochem. Zeits.*, 1920, t. **14**, p. 395,
57. *Journ. of Physiol.*, 1923, t. **57**, p. 101.
58. *C. R. Soc. Biol.*, 1924, t. **91**, p. 1108 et *Journ. biol. Chem.* 1924-1925. t. **62**, p. 453.
59. *Journ. biol. Chem.*, 1925, t. **65**, p. 323 et 342.
60. *Ibid.*, 1925, t. **65**, p. 305.
61. *Boll. Soc. ital. biol. sper.* 1928, t. **3**. p. 1314.
62. *Ibid.*, p. 1348.
63. *Journ. amer. chem. Soc.*, 1918, t. **40**, p. 1601.
64. *Ind. Eng. Chem.*, *News éd.* **6**, n° 21, 1928, p. 3.
65. Voir aussi : W. Schreiber, N. Geib, B. Wingfield et S. Acree, *Ind. Eng. Chem.*, 1930, t. **22**, p. 497.
66. *Biol. Journ.*, 1926, t. **20**, p. 426, et brevet brit. n° 269.950 du 26 avril 1926.
67. N° 327.193, du 31 août 1929.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1930

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. MEUNIER, THESMAR, G. URBAIN,

JOLIBOIS, rapporteur,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Les comptes de l'exercice 1930 se traduisent par un excédent de dépenses de 23.790 fr. 50 sur les recettes. Ainsi que le faisait prévoir le Rapport de l'année passée ce déficit est dû en grande partie à l'augmentation des dépenses du compte du *Bulletin*, augmentation qui n'a pas été compensée par une amélioration suffisante des recettes, en progrès cependant de 83.331 fr. 41 sur celles de l'année précédente. C'est d'ailleurs une situation qui ne doit que s'aggraver si de nouveaux revenus ne viennent pas grossir les recettes. En effet on verra que le compte du *Bulletin* a été lourdement grevé cette année et si le *Bulletin* — organe essentiel de la Société — continue à être rédigé avec le même développement, on ne peut concevoir une réduction des dépenses dans l'avenir, étant donné l'état économique actuel.

RECETTES. — Le total des recettes s'élève à 595.585 fr. 25 en progrès sur celui de l'année précédente qui était de 512.233 fr. 84.

Droits d'entrée et cotisations. — Un progrès notable — d'ailleurs prévu — s'est fait sentir sur le montant des cotisations qui s'élève à 177.736 francs au lieu de 147.295 francs l'année passée.

L'intérêt des comptes courants a passé de 2.204 fr. 91 à 5.308 fr. 01, grâce à un meilleur placement (Crédit municipal) qui, malgré un rendement supérieur, est aussi exempt de risques que le précédent.

Compte du Bulletin. — Ce compte correspond à des chiffres sensiblement analogues à ceux de l'année précédente : 315.538 fr. 20 pour 1930 alors qu'on avait 306.646 fr. 05 pour 1929.

Recettes extraordinaires. — Ces recettes consistent surtout en un généreux don de 50.000 francs dû à notre regretté bienfaiteur

M. Le Bel. On remarquera que le rachat des cotisations ne s'élève, cette année, qu'à 2.000 francs.

Dépenses. — La plupart des dépenses dans leurs différents chapitres sont restées sensiblement les mêmes que l'année passée; il y a lieu de signaler que la somme de 5.638 francs — montant des frais de Conférences — comparée à celle de l'an dernier 8.395 fr. ne correspond pas à une diminution de l'activité de la Société mais simplement à un retard dans la distribution des honoraires des Conférenciers.

Quant au compte *Bulletin*, il est, par rapport aux années précédentes, majoré d'une somme considérable; c'est dans ce chapitre qu'il faut chercher l'explication du déficit de nos finances. Les dépenses dues au *Bulletin* qui, l'an dernier, s'élevaient à 435.425 fr. 80 s'élèvent cette année à 520.059 fr. 65. Cette augmentation considérable pour nos modestes ressources est imputable à deux causes. D'abord l'augmentation du nombre des extraits (700 de plus que l'an passé). Ensuite les majorations subies par les prix de l'impression; ainsi les deux premiers numéros de l'année correspondent à un prix de feuille de 945 fr. 70 alors que pour le dernier numéro il s'élève à 1.025 fr. 60. Cette situation est très grave pour l'avenir du *Bulletin*.

En résumant l'ensemble des dépenses, le total s'élève cette année à 619.375 fr. 75 au lieu de 495.488 fr. 65 en 1929.

Fonds réservés pour affectations spéciales. — Comme l'année passée nous avons réservé 25.000 francs pour la Table décennale, ce qui porte à 184.678 fr. 10 le total de notre réserve pour ce chapitre. Les disponibilités pour les prix anciens restent sensiblement les mêmes. Il n'y a comme somme réellement liquidable dans ces fonds réservés que l'excédent des recettes 1929 s'élevant à 16.765 fr. 19 et la somme de 34.494 fr. 16 provenant de la générosité du Comité des Industries chimiques. C'est sur ces fonds qu'il conviendrait de prélever le déficit de 23.790 fr. 50 dû à l'exercice 1930.

Budget prévisionnel. — Ce budget est presque sans modifications. On peut espérer dès maintenant une augmentation de 10.000 francs sur les cotisations et droits d'entrée et de 10.000 francs sur les abonnements; mais d'ores et déjà il convient de signaler que nous devons nous attendre à voir notre subvention réduite à 145.000 fr. malgré toutes les démarches qui ont été faites. En ce qui concerne les dépenses il y a lieu d'ajouter un chapitre nouveau de 5.000 fr. pour la rédaction de la rubrique de biologie.

Nous vous prions, Messieurs et chers Collègues, de bien vouloir accepter les conclusions du présent Rapport. Nous vous demandons également de vous associer à nous pour exprimer à notre trésorier M. André Detœuf toute notre gratitude pour le soin, la conscience et le dévouement qu'il déploie depuis si longtemps dans ses délicates fonctions de trésorier de la Société chimique de France.

Le rapporteur : Pierre Jolibois.

COMPTES DE L'EXERCICE 1930

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations et droits d'entrée		177 736 »
Rentes sur l'Etat		44 319 44
Intérêts des comptes courants		5 308 01

Compte du Bulletin :

Annonces	6 825 »	
Abonnements	114 502 50	
Ventes d'années et numéros divers	14 710 70	
Subvention pour extraits	157 500 »	
Subvention de la Caisse des Recherches scientifiques	22 000 »	
		315 538 20

Recettes extraordinaires.

Rachats de cotisations	2 000 »	
Versement de M. Le Bel	50 000 »	
Bénéfice sur remploi de titres sortis aux tirages	683 60	
		52 683 60
Total des recettes		595 585 25

DEPENSES

Indemnité du Secrétaire général...........	3 000 »	
Appointements de l'Agent................	6 000 »	
— du Bibliothécaire..........	2 000 »	
Loyer..................................	5 569 »	
Service de la salle.....................	852 »	
Contributions et assurances..............	614 50	
Conférences.............................	5 638 »	
Gratifications diverses....................	1 980 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc..............................	4 970 70	
Impressions diverses......................	2 261 85	
Cotisation pour la Fédération nationale de Chimie..............................	800 »	
Reliure.................................	3 129 15	
Droits de garde des titres................	779 35	
Divers..................................	603 90	fr. c.
		38 198 45
Réserves pour prix Adrian...............	2 000 »	
— — Schutzenberger.......	166 65	
— — Leblanc..............	250 »	
— — Ancel................	600 »	
— Fondation Friedel :		
à distribuer..................	5 490 90	
à remployer..................	610 10	
— provenant du rachat des cotisations.........................	2 000 »	
— pour fonds Le Bel....	50 000 »	
		61 117 65
A reporter.......		99 316 10

			fr. c
Report			99 316 10
Compte du Bulletin :			
Impression du *Bulletin* (factures Dupont)..		285 202 40	
(Dont 156 845 fr. 70 pour documentation et 31 383 fr. 65 pour table annuelle.)			
Factures papier		69 002 55	
Dont 42 860 fr. 20 pour documentation et 7 342 fr. 50 pour table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	20 496 »		
— Masson	16 355 75		
		36 851 75	
Abonnements aux périodiques...........		15 455 50	
Honoraires des Rédacteurs .			
Rédacteur en chef.......	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction..................	6 000 »		
Bulletin (documentation).	57 547 45		
Tables	15 000 »		
		88 547 45	
Annuité pour table décennale....		25 000 »	
			520 059 65
Total des dépenses			619 375 75
Excédent de dépenses en 1930...			23 790 50
			595 585 25

FONDS RESERVES POUR AFFECTATIONS SPECIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1929.	1930.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1930.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1930.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennnales 1917-1926	159 678 10	25 000 »	» »	184 678 10
Réserve pour Bibliothèque.......	12 557 80	» »	» »	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	166 65	166 65	» »	333 30
— — Adrian.............	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
— — Ancel..............	1 135 02	600 »	500 »	1 235 02
— — Leblanc............	500 »	250 »	500 »	250 »
— — Le Bel.............	10 000 »	» »	» »	10 000 »
Fondation Friedel :				
à distribuer	9 181 80	5 490 90	» »	14 672 70
à remployer.....	3 710 30	610 10	» »	4 320 40
Réserve pour londs Le Bel	» »	» »	» »	50 000 »
Rachat des cotisations...........	17 425 11	2 000 »	» »	19 425 11
Comité des Industries chimiques.	34 494 16	» »	» »	34 494 16
	250 348 94	36 117 65	3 000 »	333 466 59
Excédent de recettes en 1929.....	16 765 19	» »	» »	16 765 19
				350 231 78
Excédent des dépenses en 1930...	» »	» »	» »	23 790 50
En caisse au 31 décembre 1930				326 441 28

Crédit Municipal...........	254 257 87
Comptoir d'Escompte.... ..	70 926 81
Caisse M. Mouly...........	1 256 60
	326 441 28

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1931

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	160 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations.	45 000	»
Abonnements Masson	100 000	»
Annonces	6 000	»
Subventions	145 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	14 000	»
Total des recettes	470 000	»

Dépenses

	fr.	c
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Indemnité du Chef de rubrique de Chimie biologique..	3 000	»
Secrétariat de la rédaction	8 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	2 000	»
Loyer	6 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	16 000	»
Gratifications diverses	1 500	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	5 000	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	15 000	»
Droits de garde	800	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	800	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	91 066	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	391 500	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 MARS 1931.

Présidence de M. DUBRISAY, *vice-président.*

1° *Assemblée générale.*

Les comptes de 1930 et le Budget prévisionnel pour 1931 sont approuvés.

MM. BÉHAL et H. LE CHATELIER sont nommés présidents d'honneur, MM. A. COTTON, F. HABER, E. VOTOCEK et R. WILLSTATTER sont nommés membres d'honneur.

2° *Séance ordinaire.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires ;

Mlle Renée GILLET, MM. Jean AVENET, Georges SUBRA, Paul BLANC, Jacques YVON, Jean GRARD, Marcel FRÈREJAQUE, Réginald WAKEMAN, Louis GUILLEMINOT, Louis ALHÉRITIÈRE, Maurice LOURY, René ALQUIER, Paul CHOVIN, BILLIÈRE.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. M. SÉON, assistant de la chaire de Chimie minérale au Collège de France, 9, place Marcellin-Berthelot, Paris (Ve); P. KACHKAROFF, ingénieur-chimiste, 74, rue du Moulin-Vert, Paris (XIVe); F. WILLEMAINE, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 85, rue Saint-Sauveur, Paris (IIe); M. DODÉ, ingénieur-chimiste, 27, rue Savier, Malakoff (Seine); P. SUE, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 61, rue de Paris, à Vanves (Seine),

présentés par MM. C. MATIGNON et Henri MOUREU.

Deux plis ont été déposés : l'un, le 27 mars 1931, sous le n° 551, par MM. J. BOUGAULT, LÈCHES et HAMEL ; l'autre, déposé le vendredi 27 mars, par M. MIRA, Laboratoire de chimie thérapeutique, Institut Pasteur, sous le n° 550.

La Société a reçu d'autre part la thèse de M. B. ROTHSTEIN : Contribution à l'étude des cyclohexanediols.

De l'action de la lumière sur les iodures d'alcoyle.

M. Guy EMSCHWILLER se borne dans cette première communication à montrer comment l'étude de l'action chimique de la lumière fournit des renseignements précieux sur la structure des iodures d'alcoyle.

Quand on soumet les iodures d'alcoyle, à l'état liquide, à l'action

de la lumière ultra-violette, il y a libération d'iode et, pour les termes jusqu'en C^4, production de composés gazeux dont voici la nature :

Iodure de méthyle	Méthane.
Iodure d'éthyle	Ethylène et éthane.
Iodure de propyle et iodure d'isopropyle.	Propylène et propane.
Iodure de butyle normal, iodure de butyle secondaire et iodure d'isobutyle	Butylène et butanes.
Iodure de butyle tertiaire...............	Propylène, éthylène, propane et éthane.

Les bilans de réaction ont pu être dressés, et l'auteur propose une interprétation générale de ses résultats. Cette interprétation fait intervenir deux molécules d'iodure d'alcoyle. La molécule qui a subi l'action de la lumière céderait à la fois un atome d'iode et un atome d'hydrogène. Il y aurait production de carbure éthylénique, tandis que les atomes d'iode et d'hydrogène, séparés ou combinés, concourraient, avec intervention d'une deuxième molécule quelconque d'iodure, à la production du carbure saturé et de l'iode libre. Dans le cas de l'iodure de méthyle, le méthylène se retrouve sous forme d'iodure de méthylène d'une part, de produits de condensation d'autre part.

La façon particulière dont se comporte l'iodure de butyle tertiaire conduit à penser que, dans les autres iodures, les atomes d'iode et d'hydrogène seraient pris à un même atome de carbone. Cette hypothèse paraît confirmée par l'étude des produits de l'oxydation photochimique. L'iodure d'éthyle donne de l'acétaldéhyde, l'iodure de méthyle donne du formaldéhyde, l'iodure d'isopropyle de l'acétone.

Ainsi la décomposition photochimique révèle l'existence, dans les molécules d'iodures d'alcoyle, d'un atome d'hydrogène singulier. Cet atome d'hydrogène et l'atome d'iode seraient étroitement solidaires, cette solidarité influerait sur la solidité des autres liaisons internes de la molécule, comme il apparaît nettement dans le cas de l'iodure de butyle tertiaire. L'atome d'hydrogène singulier serait par suite sous la dépendance à la fois de l'atome d'iode et d'un atome de carbone.

Société Chimique de France. Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 3 DÉCEMBRE 1930.

Présidence de M. J. LICHTENBERGER, *Président.*

Causerie sur la constitution de la cellulose (1).

Dans un exposé systématique, M. M. BATTEGAY relate les travaux des dernières années qui ont permis de donner une interpré-

(1) Cette très remarquable causerie a été faite pour satisfaire à la demande des industriels de la région et a suscité auprès de son audi-

tation satisfaisante de la structure de la cellulose. Ce sont notamment les recherches et considérations de Sponsler et Dore, puis de Kurt H. Meyer et Mark ainsi que celles de H. Staudinger et de ses collaborateurs qui sout passées en revue. Elles sont soumises, par ailleurs, à un examen critique, fort favorable, à l'égard des traitements industriels de la cellulose dans les arts textiles et en particulier dans la fabrication des fibres artificielles.

Sur l'oxydation de l'hélianthine en présence de sels manganeux.

MM. A. Perret et A. Krawczynski exposent ce qui suit :

Si on applique la méthode de dosage de l'hexaméthylène-tétramine de Legler (*D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 1333) par hydrolyse avec SO^4H^2 titré, en présence de sels de manganèse bivalent, on constate que l'hélianthine est absolument inutilisable comme indicateur dans le titrage de l'excès d'acide sulfurique. Comme le virage de l'hélianthine a lieu dans le domaine des $p_H < 7$, il est clair que l'inconvénient constaté ne provient pas d'une précipitation d'hydroxyde manganeux. En fait, en opérant avec des acides $n/5$ ou $n/10$ et des solutions de soude caustique de concentrations correspondantes, on constate la disparition totale de l'hélianthine longtemps avant la neutralisation ; par exemple, avec de l'acide $n/5$, après en avoir neutralisé 5 à 6 0/0, la solution est tout à fait limpide et complètement décolorée.

Le phénomène est absolument régulier pour les concentrations d'acide et de soude $n/5$ et $n/10$. Cependant si l'on emploie de la soude de concentration inférieure à $n/20$, il se produit moins nettement et même il peut ne plus se produire.

Pour des concentrations données, les conditions de son apparition dépendent de l'intensité d'agitation de la solution. Avec une agitation très violente, il ne se produit qu'après neutralisation de la plus grande partie de l'acide, alors que cependant la solution est encore très fortement acide.

En outre, la présence du formol dans la solution n'exerce aucun effet. On peut aussi bien opérer en présence qu'en absence de formol, la décoloration de l'hélianthine se produit tout à fait de la même façon.

C'est en outre un effet spécifique du manganèse, que nous n'avons pas retrouvé avec d'autres cations. Nous avons vérifié aussi qu'il dépendait d'une façon absolument spécifique de l'oxygène dissous, en opérant avec des solutions privées d'air par ébullition prolongée dans le vide.

L'observation détaillée de la réaction montre pour des solutions de NaOH $n/10$ la formation, au point de chute de la gouttelette de soude, d'un précipité ne disparaissant pas instantanément. L'hy-

toire le plus grand intérêt. Notre section a l'intention, dans l'avenir, de porter de temps à autre, à son ordre du jour, des exposés d'ensemble, conçus dans le même esprit, sur d'autres sujets fondamentaux. (Note du Président.)

droxyde de Mn formé ainsi s'oxyde par l'oxygène dissous et le Mn^{IV} est à son tour réduit par l'hélianthine. Cette réaction se faisant en solution acide, on est précisément dans les conditions les plus favorables pour utiliser le pouvoir oxydant du Mn^{IV}. On pourrait conclure ainsi à une catalyse purement métallique de cette oxydation de l'hélianthine; cependant nous avons constaté un effet très marqué des inhibiteurs d'oxydation, dont la quantité est de beaucoup inférieure à celle de Mn^{IV} susceptible d'apparaître et encore suffisante pour empêcher toute oxydation visible de l'hélianthine. Parmi les différents produits étudiés à ce point de vue, l'hydroquinone ajoutée à la solution à raison de 10^{-5} gr./cm^3, empêche complètement cette oxydation et permet un titrage exact de l'hexaméthylènetétramine en présence d'hélianthine. L'existence des effets *inhibiteurs* constatés fait penser que l'oxydation de l'hélianthine n'est pas expliquée d'une façon complète par le schéma indiqué et qu'elle est compliquée d'autoxydation d'un produit intermédiaire d'oxydation pouvant être un complexe de Mn^{IV}, dont l'hélianthine serait un des constituants.

Formation de peroxydes dans l'oxydation directe des hydrocarbures par l'air.

Dans une communication à la *Société chimique* en décembre 1929, MM. Mondain-Monval et Quanquin exposaient les résultats qu'ils avaient obtenus dans l'oxydation directe des hydrocarbures par l'air à une température voisine de 300°. Faisant passer dans un tube de verre chauffé à cette température, un mélange d'air et de vapeurs d'hydrocarbures paraffèniques normaux (pentane, hexane et octane) ils constataient corrélativement à une notable poussée de température accompagnée d'une luminescence bleuâtre, la formation d'aldéhyde et d'anhydride carbonique, l'apparition de fumées blanches épaisses et la condensation, à côté d'hydrocarbures non oxydés, d'une grosse goutte huileuse de couleur jaunâtre. Les auteurs se sont attachés à l'étude de cette substance huileuse et ont obtenu les résultats suivants qui mettent indiscutablement en évidence la formation des peroxydes organiques de nature particulière.

Cette substance soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans les hydrocarbures a été rectifiée. Elle possède des propriétés oxydantes très intenses et des propriétés spéciales remarquables.

Propriétés oxydantes. — Elle réagit très vivement sur l'iodure de potassium en cristaux ou en solution avec mise en liberté immédiate d'iode et échauffement très sensible. La réaction est si violente que le liquide est parfois projeté hors du tube à essai. En même temps, il se dégage un gaz combustible formé en majeure partie d'hydrogène.

La même substance agit également comme un oxydant très énergique sur les solutions de bichromate de potassium, de chlorure titaneux, d'hydroquinone. Ces réactions d'oxydation ont toujours lieu avec une telle netteté et parfois une telle violence qu'on ne peut

douter de la présence dans la substance huileuse d'un corps possédant une fonction peroxyde.

Propriétés particulières. — La substance réagit sur la soude ou la potasse caustique avec forte élévation de température et effervescence. Il se dégage de l'hydrogène. On constate, en outre, la présence de formiate de sodium et d'alcool méthylique dans la solution.

Lorsqu'on chauffe doucement la substance huileuse, il se produit vers 200° un dégagement gazeux qui s'emballe aussitôt et peut même se terminer par une petite explosion. Cette décomposition est exothermique. Elle est en outre accompagnée de trois phénomènes qui expliquent les expériences effectuées antérieurement dans le tube : 1° luminescence bleuâtre, sorte de flamme froide qui a pu d'ailleurs être observée même en atmosphère d'azote ; 2° production d'une importante quantité d'aldéhydes, en particulier de formol ; 3° dégagement de fumées blanches.

Ces propriétés assurément remarquables de la substance huileuse la désignent nettement comme appartenant à cette catégorie de peroxydes dont le monométhylhydroperoxyde CH^3-O-O-H est le terme le plus simple. Ce peroxyde déjà connu n'a été jusqu'ici préparé que par voie indirecte en faisant réagir l'eau oxygénée sur le diméthylsulfate en présence de potasse (1). Ses propriétés particulières qui sont fort remarquables se confondent avec celles de la substance huileuse que les auteurs ont obtenue par oxydation directe. Il est bien évident que dans le cas de la substance huileuse, on a affaire à un mélange de plusieurs peroxydes analogues, mais les résultats obtenus révèlent au moins l'existence du monométhyl- et du monoéthylhydroperoxyde.

La formation de ces alcoylhydroperoxydes au cours de l'oxydation par l'air des vapeurs d'hydrocarbures, puis leur décomposition exothermique à température plus élevée explique très aisément l'inflammation spontanée des mélanges détonants et les phénomènes d'explosion *sans flamme* que les auteurs ont signalés précédemment. Elles apportent également un appui sérieux aux théories du « choc » dans les moteurs à combustion interne où l'on attribue à la décomposition explosive de peroxydes hypothétiques la détonation de la phase gazeuse.

Recherches sur les relations entre la dimension des ions et l'indice de coordination, par A. Perret et A. Krawczynski.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

(1) Rieche et Hitz, *D. ch. G.*, 1929, t. 62, p. 2460.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 6 FÉVRIER 1931.

Présidence de M. PARISELLE, *Président.*

Couleur, teinture et constitution chimique.

Conférence de M. Pariselle.

Société chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

SÉANCE DU VENDREDI 13 FÉVRIER 1930.

Présidence de M. THOMAS, *Président.*

Sur l'aldéhyde p-n-butylphénylacétique.

MM. L. BERT et DAUPHIN ont préparé cet aldéhyde nouveau par hydrolyse de ses acétals diméthylique et diéthylique, obtenus en condensant le chlorure de *p.n*-butyl-benzylmagnésium avec les orthoformiates de méthyle et d'éthyle. Le *n*-butylbenzène, matière première de cette synthèse, a été produit par l'action, non encore appliquée à ce cas particulier, du sulfate d'éthyle sur le magnésien du β-chloroéthylbenzène (R^t 75 0/0).

Ce carbure s'est montré justiciable de la méthode de préparation des dérivés chlorométhyléniques cycliques de G. Blanc (*Bull.*, t. **33**, p. 317; 1923).

Le chlorure de *p.n*-butylbenzyle (1) $n.C^4H^9.C^6H^4.CH^2Cl$ (4) ainsi obtenu, déjà signalé par l'un des auteurs mais non encore décrit par lui (L. Bert, *C. R.*, t. **186**, p. 373; 1928), constitue un liquide incolore, bouillant à 126° sous 14 mm., pour lequel : $d_4^0 = 1{,}024$, $d_4^{19} = 1{,}008$, $n_D^{19} = 1.521$, R. M. trouvée 55,15, calculée 54,26.

Les rendements en acétals de la réaction du chlorure de *p-n*-butylbenzylmagnésium sur les orthoformiates de méthyle et d'éthyle s'élèvent respectivement à 48 et 32 0/0 et ceux de l'hydrolyse subséquente des acétals à 63 et 40 0/0.

L'aldéhyde *p.n*-butylphénylacétique (1) $n.C^4H^9.C^6H^4.CH^2.CHO$ (4) se présente sous la forme d'une huile incolore à odeur fleurie, pour laquelle : $Eb_{13} = 129°$, $d_4^0 = 0{,}9795$, $d_4^{20} = 0{,}964$, $n_D^{20} = 1{,}512$, R. M. trouvée 54,82, calculée 54,02.

Sa semicarbazone est une poudre microcristalline blanche fondant à 174° sur le bloc Maquenne.

Sur le chlorure de phénylpropargyle.

M. L. BERT communique ce qui suit :

A la différence du chlorure de styryle $C^6H^5.CH{=}CH.CH^2Cl$ qui s'obtient en saturant de ClH sec de l'alcool cinnamique maintenu à 0°, le chlorure de phénylpropargyle $C^6H^5.C{\equiv}C.CH^2Cl$, composé nouveau, ne se forme pas en traitant l'alcool phénylpropargylique dans ces conditions.

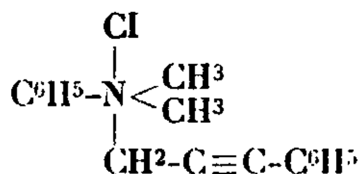
Il faut recourir, pour le préparer, à l'action sur ce dernier alcool, dans l'éther de pétrole à 0°, de la quantité théorique de Cl^5P. Le rendement atteint 50 0/0.

Le chlorure de phénylpropargyle constitue un liquide incolore à odeur non spécifique, bien plus mobile que l'alcool générateur, bouillant à 121° sous 17 mm.

Il donne au bout d'un instant, à la température ordinaire, au contact d'une solution aqueuse saturée de Cl^2Hg, un précipité blanc.

Chauffé dans l'acide acétique crist. avec de l'acétate de sodium fondu, il se transforme en acétate de phénylpropargyle.

Il se combine peu à peu, mol. à mol., avec la diméthylaniline en donnant une masse vitreuse de chlorure de diméthylphényl-propargylammonium, leucotrope produisant des enlevages sur étoffe teinte en indigo :



Le chlorure de phénylpropargyle réagit aussitôt sur l'hexaméthylènetétramine, en solution hydroalcoolique bouillante; l'auteur n'a pu encore identifier avec certitude l'aldéhyde phénylpropiolique dans les produits de cette réaction, alors que le chlorure de styryle lui avait aisément fourni de l'aldéhyde cinnamique par ce moyen.

Action de Cl^5P sur les oxydes d'alcoyle et de cinnamyle.

M. L. BERT a montré que les oxydes d'alcoyle et de cinnamyle $C^6H^5.CH{=}CH.CH^2.O.R$ obtenus synthétiquement par lui à partir du benzène, de la glycérine et d'un alcool ROH quelconque (*Bull.*, t. **47**, p. 769; 1930), chauffés sous pression avec de l'acide chlorhydrique concentré, donnent naissance à du chlorure de styryle $C^6H^5.CH{=}CH.CH^2Cl$, avec un rendement supérieur à 80 0/0.

Pour éviter l'emploi de l'autoclave, l'auteur a cherché à opérer à la pression ordinaire en remplaçant ClH par Cl^5P. Les oxydes d'alcoyle et de cinnamyle se coupent normalement, mais les rendements en chlorure de styryle ne dépassent pas 50 0/0; la modification n'est donc pas avantageuse.

Synthèse de nitriles α-éthyléniques α-substitués.

M. D. Gauthier, au nom de M. P. Gauthier et au sien, expose ce qui suit :

Parmi les méthodes qui permettent de transformer un alcool donné en son éther chlorhydrique, celle de Darzens (*C. R.*, t. **152**, 1911, p. 1314) donne généralement d'excellents résultats.

En principe, cette méthode consiste à traiter 1 mol. d'alcool par 1 mol. de chlorure de thionyle, en présence de 1 mol. d'une base tertiaire, telle que pyridine ou diméthylaniline; on a ainsi la réaction :



$$ROH + SOCl^2 + B \rightarrow RCl + SO^2 + B.HCl$$

Le chlorure d'alcoyle obtenu est facile à isoler et le rendement est souvent voisin du rendement théorique.

A ces avantages, la méthode joint celui de pouvoir s'appliquer très souvent quand, dans une même molécule, la fonction alcool se trouve associée à d'autres fonctions, comme c'est le cas, par exemple, chez le lactate d'éthyle $CH^3.CHOH.COOC^2H^5$ qui se trouve ainsi transformé en α-chloropropionate d'éthyle $CH^3.CHCl.COOC^2H^5$.

Elle prend même un intérêt tout particulier quand ces autres fonctions ne sauraient rester intactes sous l'influence des agents habituellement employés pour produire l'éthérification en question, tels ClH ou Cl^5P.

Aussi nous avons songé à en tirer parti pour passer des alcools-nitriles R.CHOH.CN, c'est-à-dire des cyanhydrines aldéhydiques, aux nitriles α-chlorés R.CHCl.CN dont nous avions besoin pour effectuer diverses synthèses.

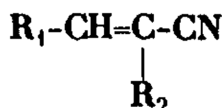
Effectivement, la transformation attendue se produit très bien; le groupement nitrile est respecté, alors qu'une éthérification directe ne manquerait pas de l'hydrolyser; le rendement reste toujours très bon.

Après avoir amorcé l'étude de quelques réactions permettant le passage de ces nitriles α-chlorés à de nouveaux composés faisant l'objet de recherches en cours, nous nous sommes proposés d'élargir le cadre de notre étude et il nous a paru naturel d'appliquer le traitement de Darzens aux cyanhydrines cétoniques $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}{>}COH.CN$ comme nous l'avions appliqué aux cyanhydrines aldéhydiques. Nous avions ainsi l'espoir d'aboutir aux nitriles chlorés $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}{>}CCl.CN$, avec lesquels nous comptions généraliser les réactions auxquelles nous venons de faire allusion.

Mais, cette fois, l'expérience n'a plus confirmé nos suppositions et la méthode d'éthérification chlorhydrique de Darzens s'est trouvée en défaut; au lieu du nitrile chloré attendu, c'est un nitrile éthylénique qu'elle a fourni. Sous l'influence de la pyridine, il y a eu perte des éléments de ClH avec création d'une double

liaison. C'est ainsi qu'au lieu d'obtenir $\frac{CH^3}{CH^3}>CCl.CN$ à partir de $\frac{CH^3}{CH^3}>COH.CN$ (cyanhydrine de la propanone), c'est le nitrile éthylénique $CH^2=C(CH^3)-CN$ qui s'est formé surtout, si bien, qu'en définitive, l'opération revient à une déshydratation de la cyanhydrine primitive.

S'il constitue un échec de la méthode Darzens, le fait n'en reste pas moins très intéressant dans ce cas, attendu que les nitriles éthyléniques du type précédent, c'est-à-dire ceux qui correspondent à la formule générale :



$$R_1-CH=C(R_2)-CN$$

(R pouvant représenter aussi bien un atome H qu'un radical alcoolique) ne sont pas mentionnés dans la littérature chimique et que nous trouvons là un moyen simple de les obtenir avec de bons rendements.

Aussi nous sommes-nous attachés à mettre au point ce procédé d'obtention des nitriles α-éthyléniques α-substitués, à étudier quelques-uns d'entre eux et leurs dérivés immédiats et voici au sujet de ces corps quelques premières indications.

Mode opératoire. — Nous dissolvons 1 mol. de cyanhydrine dans 2 mol. de pyridine et nous ajoutons lentement au mélange 1 mol. de $SOCl^2$ en ayant soin d'immerger dans de l'eau froide le ballon dans lequel s'effectue la réaction.

Après cette introduction, l'ensemble est abandonné pendant 2 ou 3 heures à la température ordinaire, puis chauffé au bain de sable, avec réfrigérant ascendant, pour éliminer SO^2. Le nitrile est ensuite entraîné à la vapeur, séparé de l'eau, séché sur Cl^2Ca et rectifié à la colonne Vigreux.

Nitrile méthacrylique $CH^2=C(CH^3)-CN$. — Obtenu à partir de la cyanhydrine de la propanone avec un rendement de 60 0/0 en produit rectifié. Liquide incolore, très mobile, odeur de nitrile. $Eb_{727}=89°$, $d^{17,5}=0,8182$, $n^{17,5}=1,400$. R. M. trouvée 19,85, calculée 20,02. N 0/0 : trouvé 20,89, — calculé pour C^4H^5N : 20,52.

La liaison éthylénique de ce corps est mise facilement en évidence par la réaction de Denigès au sulfate mercurique.

Elle l'est aussi par fixation directe du brome en solution chloroformique. Le dérivé dibromé qui se produit ainsi avec un rendement intégral, est un liquide huileux, incolore. $Eb_{19}=100-101°$. Br 0/0 : trouvé 69,10, calculé pour $C^4H^5NBr^2$: 70,48.

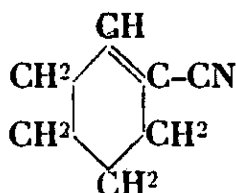


Nitrile $CH^3-CH=C(CH^3)-CN$. — Obtenu à partir de la cyanhydrine de la méthyléthylcétone. $Eb_{737}=119°$, $d^{16}=0,8309$, $n^{16}=1,420$. R. M.

trouvée 24,67, calculée 24,63. N 0/0 : trouvé 25,09, calculé pour C^5H^7N : 25,06.

Dérivé dibromé. $Eb_{20} = 106°$; Br 0/0 : trouvé 65,94, calculé pour $C^5H^7NBr^2$: 66,39.

Cyclohexène nitrile.



Obtenu à partir de la cyanhydrine de la cyclohexanone avec un rendement de 74 0/0 en produit rectifié.

Liquide incolore à odeur d'amande amère. $Eb_{724} = 195\text{-}196°$. Donne la réaction de Denigès. $d^{14} = 0,9551$, $n^{14} = 1,482$. R.M. trouvée 31,93, calculée 31,73. N 0/0 : trouvé 13,31, calculé pour C^7H^9N : 13,08.

Dérivé dibromé. — Obtenu avec un rendement intégral par fixation du brome sur le nitrile en solution chloroformique. Corps solide cristallisé. Après nouvelle cristallisation dans le chloroforme ou l'alcool F. 65° au bloc Maquenne. Br 0/0 : trouvé 59,96, calculé pour $C^7H^9NBr^2$: 59,92.

Nous poursuivons l'étude de ces composés et des nitriles analogues pour lesquels nous avons ainsi trouvé un mode général de synthèse en cherchant à appliquer la méthode d'éthérification chlorhydrique de Darzens aux cyanhydrines des cétones.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

Séance du 20 février 1931.

Présidence de M. Sisley, *président.*

Le bureau, pour l'année 1931, est ainsi constitué :

M. Locquin, *président.*
MM. Seyewetz et Rivat, *vice-présidents.*
M. Dœuvre, *secrétaire.*
M. Roman, *trésorier.*

Sur un procédé de stabilisation tensiométrique des hydrates cristallins.

M. Auméras indique qu'au cours d'un précédent travail (*J. Ch. Phys.*, t. **24**, p. 30; 1927) il s'était proposé d'évaluer l'état d'hydratation d'un sel peu soluble dans l'eau, l'oxalate de calcium. La méthode préliminaire de dessiccation dite *des poids constants à température fixe* lui ayant fourni des résultats peu satisfaisants, il avait utilisé la méthode de M. Guichard, légèrement modifiée, et

avait montré, par déshydratation *à températures régulièrement croissantes*, l'influence de l'*eau d'adsorption*, influence qui, à la température ambiante, peut atteindre 0,2 molécule d'eau pour une molécule de C^2O^4Ca.

Comme suite à cette étude, M. Auméras a voulu envisager le problème inverse, qui consiste à réaliser des conditions d'équilibre telles, qu'un sel puisse conserver sensiblement, et durant un temps *pratiquement* infini, son état d'hydratation.

Ses expériences ont porté sur le sel cristallisé $SO^4Na^2,10H^2O$. Il est bien connu que cet hydrate s'effleurit rapidement à l'air et à la température ambiante. L'auteur est parvenu cependant à conserver au sulfate de sodium ses 10 molécules d'eau de cristallisation en le plaçant dans un exsiccateur contenant une solution d'acide sulfurique de concentration convenablement choisie. Le titre de cette liqueur acide était tel que sa tension de vapeur était comprise entre celle de la solution saturée de sulfate de sodium et la tension de dissociation de l'hydrate $SO^4Na^2,10H^2O$.

Il est aisé de montrer, par utilisation de l'équation classique de Clapeyron, que si l'on admet, en première approximation que *la chaleur latente de transformation (de vaporisation par exemple) ne varie pas avec la température*, le logarithme de la pression d'équilibre est, pour les trois systèmes considérés, fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

Il en résulte un mode de représentation graphique de ces trois systèmes qui permet de contrôler rapidement l'exactitude des données de l'expérience, ou de dresser des courbes avec un nombre de points très limité; les courbes obtenues en portant en abscisses l'inverse de la température absolue et en ordonnées le logarithme vulgaire de la pression sont, en effet, très sensiblement des lignes droites.

Pour des températures inférieures à 30° C. $\left(\frac{1}{T} = 329{,}9.10^{-5}\right)$ la courbe de tension de vapeur de la solution d'acide sulfurique à 24,26 0/0 de SO^2H^2 se plaçant très exactement entre les courbes de tension de vapeur de la solution saturée de sulfate de sodium et de tension de dissociation de l'hydrate $SO^4Na^2,10H^2O$, l'étude du graphique montre que, la concentration de la liqueur acide étant ainsi convenablement choisie, les variations de température, quelle que soit leur importance, ne peuvent en aucune façon influencer l'état d'hydratation du sel de sodium, *à la seule condition* que ces variations se produisent toujours au-dessous de la température de 30° C.

Ces considérations théoriques ont été vérifiées par l'expérience. Une série d'analyses, effectuées après des temps plus ou moins longs, indiquent qu'après plus de 20 jours le sel de sodium ainsi traité conserve un état d'hydratation correspondant très sensiblement à la formule $SO^4Na^2,10H^2O$.

Sur les chaleurs spécifiques des solutions de sulfate de sodium.

La stabilité de l'hydrate $SO^4Na^2,10H^2O$ ayant été obtenue par la méthode tensiométrique décrite précédemment, M. Auméras s'est

proposé de déterminer à partir de ce sel, et à la température de 20° C., les chaleurs spécifiques des solutions de sulfate de sodium, depuis des concentrations voisines de la saturation jusqu'aux solutions très diluées.

L'auteur a utilisé pour cette étude un calorimètre constitué par un vase de Dewar et *un thermophore* à mercure permettant d'introduire dans le calorimètre une quantité de chaleur bien déterminée.

Le sel de sodium, rigoureusement cristallisé avec 10 molécules d'eau et maintenu dans cet état d'hydratation pendant tout le cours des expériences, était pesé rapidement, pour chaque essai, dans un récipient en verre hermétiquement bouché. On préparait ensuite les solutions au titre voulu.

La répétition des mesures donnait des résultats parfaitement concordants.

De l'ensemble de ces mesures il résulte, qu'ainsi qu'il était *théoriquement possible de le prévoir*, les valeurs déterminées pour les chaleurs spécifiques des solutions de sulfate de sodium à partir de l'hydrate rigoureusement cristallisé avec 10 molécules d'eau, sont généralement supérieures aux valeurs données par les divers expérimentateurs. L'écart entre les résultats obtenus par la technique de M. Auméras et les autres déterminations, bien que ne pouvant pas être attribué *uniquement* aux erreurs commises sur l'état d'hydratation, *diminue toutefois logiquement* à mesure que la dilution de la solution augmente.

D'une manière générale, M. Auméras estime que la méthode de stabilisation tensiométrique, appuyée sur l'emploi du diagramme : logarithme vulgaire de la pression-inverse de la température absolue (et pour la mesure des chaleurs spécifiques des hydrates en solution, sur l'utilisation du thermophore), est capable d'apporter plus de rigueur dans un grand nombre de déterminations physico-chimiques, portant sur les hydrates cristallins, susceptibles de s'effleurir ou de devenir déliquescents avec rapidité.

M. André A. Policard décrit quelques nouveaux éthers de l'acide hydantoïne-3 acétique : éthers méthylique (P. F. 91°), butylique normal (P. F. 95°), benzylique (P. F. 142°), phénylique (P. F. 205-206°) et hydantoïne-3 acétate de cholestéryle (P. F. 304-305°); ainsi que les deux nouveaux amides correspondants respectivement à la méthylamine (P. F. 223°), et à la métaxylidine-1.3.4 (P. F. 212°).

Le mode de préparation et la description plus détaillée de ces composés ont paru récemment (ce *Bull.*, p. 607).

Sur la réduction des colorants azoïques par l'hydrosulfite de sodium.

MM. Seyewetz et Blanc ont poursuivi sur les colorants azoïques leur étude sur la réduction par l'hydrosulfite de sodium des matières colorantes à chromophore azoté, en vue de déterminer la nature des produits colorés qui prennent naissance par action de l'air sur les fibres teintes, après rongeage en impression, ou démontage en teinture, par l'hydrosulfite de sodium.

Cette réduction des azoïques a donné, dans tous les cas, avec un

excès d'hydrosulfite de sodium le dédoublement bien connu de l'azoïque en amines correspondantes quel que soit le nombre de groupes azoïques que renferme la molécule, et constitue même un procédé classique d'analyse de ces colorants. Certaines amines et certains aminophénols, ainsi formés, sont très oxydables à l'air et peuvent donner naissance à la formation de nouveaux colorants par leur réoxydation sur fibre. Lorsque la quantité d'hydrosulfite de sodium est en défaut, il se forme vraisemblablement des composés hydrazoïques, qui ont pu être isolés dans les cas les plus simples et dont la réoxydation à l'air sur fibre régénère, soit la couleur initiale, soit une autre couleur si la molécule renferme d'autres groupements, comme un groupement nitré, réductible en même temps que le composé hydrazoïque prend naissance.

M. Sisley fait remarquer que, dans certains cas particuliers, notamment lorsqu'il y a dans la molécule colorée des groupes aminés en méta, comme dans la chrysoïdine ou le brun de Bismark, les produits de réoxydation sont plus compliqués et donnent lieu à la formation d'azines.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 61. — Sur la question de l'allotropie du phosphore par MM. W. L. IPATIEFF, A. FROST et A. W. WEDENSKY.

(18.1.1931.)

En 1928, W. N. Ipatieff et W. J. Nikolaeff (1) ont décrit quelques modifications allotropiques du phosphore, obtenues par chauffage du P blanc sous pression, soit seul, soit en présence de différentes substances qui, au cours du chauffage, se combinent partiellement avec le P.

Peu après, W. J. Nikolaeff (2) publia un travail dans lequel il a étudié quelques propriétés des différentes variétés de P obtenues, en fonction de leurs masses spécifiques, lesquelles s'étendent de 1,83 pour le P blanc à 2,90 pour le P noir.

Dans ces deux travaux, les conditions de formation des différentes variétés décrites ne sont pas indiquées avec beaucoup d'exactitude, à cause de la difficulté de connaître exactement les conditions de chauffage lorsqu'on travaille sous de hautes pressions. Dans le mémoire de Nikolaeff notamment, quelques variétés de P sont décrites sans indications sur leurs modes de préparation.

Le présent travail a pour but de déterminer les propriétés des différentes variétés de P en fonction de leurs conditions de formation.

Les variétés de P actuellement connues sont les suivantes :

1° *Le P blanc, I ou α*, obtenu par condensation des vapeurs de P. D = 1,83 (2), cristallise dans le système (3-4) cubique.

Conservé à la lumière, il se colore en jaune, en se transformant dans les autres variétés (comparer 1, 5, 6, 7, 8).

Cette variété jaune légèrement sale est connue dans le commerce sous le nom de phosphore jaune;

2° *Le P blanc, II ou* β, découvert par Bridgman (9). A la pression atmosphérique, il existe au-dessous de — 68° (31) et à la T ordinaire, sous une pression de 7.000 kg/cm².

On peut l'obtenir réversiblement à partir du P blanc;

3° *Le P noir*, découvert par Bridgman (9-10). Il s'obtient par chauffage du P blanc à 200° sous 13.000 kg/cm². Il est stable à la pression atmosphérique. Sa densité est 2,90 (ou 2,70, voir le mémoire). Il fut étudié par Linck et Jung (11), Smiths (8) et Marckwald et Helmholtz (12). Plus tard, W. N. Ipatieff et W. J. Nikolaeff réussirent à le préparer sous des pressions beaucoup plus petites (300 à 400 kg/cm²);

4° *Le P pourpre*. — D'après Ipatieff et Nikolaeff, il s'obtient par chauffage du P blanc avec de l'eau; c'est une poudre fine de couleur rouge pourpre, de densité 1,90 à 2,08 (1-2). Cette variété est sans doute identique à celle obtenue par Schenck (13) en chauffant une solution de P blanc dans du Br^3P. Mais il n'est pas possible d'établir exactement cette identité, aucun des auteurs n'ayant donné de renseignements suffisants sur les propriétés de ces variétés. Cette question a été reprise dans les recherches suivantes.

Il faut d'ailleurs noter que le P pourpre, tout comme celui de Schenck est une poudre très fine ayant une grande capacité d'adsorption pour les corps en présence desquels ils se sont formés. C'est ainsi que, dans nos expériences, le P obtenu d'après Ipatieff et Nikolaeff contenait jusqu'à 10 0/0 d'eau difficile à éliminer et des composés oxygénés du P; quoique celui de Schenck contenait de grandes quantités de Br (jusqu'à 8 0/0), cela ne permettra pas de comparer les propriétés de ces 2 substances.

Des recherches rœntgenographiques (non encore publiées) ont montré que cette variété de P n'est pas cristallisée;

5° *Les variétés violettes, rubis, rouge, métallique et autres*. — Ces différents noms furent attribués aux échantillons de P obtenus à partir du P blanc, soit par chauffage de ce P, seul ou en présence de certains réactifs, soit par cristallisation du P dans des métaux fondus, soit encore à partir du P fondu à haute température. Ces variétés ont été étudiées par de nombreux expérimentateurs (comparer 1, 2, 8, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 30, 32), mais jusqu'à présent ils ne sont pas d'accord.

Suivant leurs propriétés, ces variétés de P peuvent être divisées en 2 groupes :

a) Le premier groupe comprend les variétés dont la densité est de 2,34 et qui présentent une structure cristalline bien définie (comparer 3, 12, 14). Des recherches rœntgenographiques de l'un de nous (Frost, non encore publiées) ont montré que toutes les variétés cristallines présentent la même structure, établissant par là leur identité.

Ces variétés sont obtenues par cristallisation du P dans les métaux fondus et furent découvertes par Hittorff (14). Depuis, on

les a aussi obtenues par sublimation du P sur une paroi chaude (500°).

Les différents auteurs les ayant étudiées leur ont donné les noms de : métallique (14), violet (8), rouge (15), rubis [Ipatieff et Nikolaeff (1)], ce dernier nom parce que, vus au microscope, les cristaux avaient la couleur du rubis.

Dans ce même groupe doit être rangée la variété de P obtenue par refroidissement du P fondu à une T supérieure à 550°, qui, d'après Marckwald et Helmholtz (12), a la même forme cristalline que le P cristallisé dans les métaux fondus et une densité de 2,34.

b) Le deuxième groupe comprend les variétés dont la structure cristalline n'est pas bien développée. On les obtient par chauffage du P blanc soit seul, soit en présence d'eau ou de certains catalyseurs. Leurs propriétés ne sont pas constantes ; elles varient beaucoup avec la T et les conditions de leur préparation. Leur couleur varie du rouge au violet foncé et leur densité de 2,10 à 2,32.

Le P rouge du commerce est un mélange de différentes variétés de ce groupe ; il contient parfois une variété violette et une pourpre.

Dans les recherches présentes, nous allons étudier spécialement l'influence des conditions de préparation sur les propriétés des variétés de P de ce dernier groupe que nous appellerons P rouge.

I. *Influence de la pression sur les propriétés du P rouge.* — Des éprouvettes contenant du P blanc furent placées dans 2 appareils à pression élevée (décrits par Ipatieff et Frost, 24). Le volume total de l'appareil était de 300 cm³ et le volume de l'espace libre non occupé par le P fut réduit au minimum afin d'éviter la distillation du P. Dans nos expériences, il ne dépassa pas 40 cm³.

Dans l'un des 2 appareils, on comprima de l'hydrogène à la pression de 150 atmosphères puis on les plaça tous les 2 dans un thermostat à huile qui fut porté, puis maintenu à 200-220°. La pression de H fut réglée de façon à ce qu'elle se maintienne à 220 atmosphères. La durée du chauffage fut de 910 heures. A l'ouverture, on a trouvé dans chaque appareil une masse vitreuse d'un rouge violacé, contenant une certaine quantité de P blanc soluble dans le CS^2.

Résultats. — TABLEAU I.

N°	T	Pression	Temps	Densité avant l'extraction au CS^2	Densité après l'extraction au CS^2
1	200-220°	1 atm.	910 h.	2,11	2,13
2	200-220°	220 atm.	910 h.	2,11	2,125

L'aspect des 2 produits était le même ; leurs densités et leurs points d'inflammation (méthode décrite plus loin) prouvent que,

jusqu'à 220 atm., la pression n'influe pas visiblement sur les propriétés de l'échantillon obtenu.

Des expériences analogues, effectuées sous des pressions plus élevées, ont conduit aux mêmes résultats.

II. *Influence des métaux.* — Ipatieff et Nikolaeff ayant décrit une variété de phosphore (le P rubis) obtenue par différentes méthodes et notamment par chauffage du P jaune avec du Pb à 335° sous 165 atm. (en atmosphère d'azote), ou avec du Mg, il était intéressant d'éclaircir le rôle des métaux dans ces opérations. Les expériences suivantes ont été entreprises.

Une série d'éprouvettes garnies de petits morceaux de Ag, Pb, Mg ou Fe furent remplies avec du P blanc fondu. Toutes ces éprouvettes furent alors placées dans un appareil à haute pression où l'on comprima de l'azote et que l'on porta pendant une journée à 330° ± 10°, la pression étant de 160 atmosphères.

A l'ouverture, on trouva dans les éprouvettes une masse de P d'une jolie conleur rubis violet, recouverte d'une poudre de P rouge. Les morceaux des métaux étaient partiellement entrés en réaction avec le P et partiellement mélangés simplement avec lui.

Le P fut d'abord séparé mécaniquement des métaux puis lavé à l'acide chlorhydrique bouillant puis à l'acide azotique faible. (La masse rubis violet et la poudre étaient traitées séparément.)

L'analyse a montré que la poudre rouge et la masse rubis violet contenues dans le tube où il n'y avait pas de métaux avaient une teneur en P de 99,85 à 99,99 0/0. Le P retiré des autres tubes avait une teneur de 99,7 à 99,85 0/0.

Après pulvérisation, les différents échantillons avaient le même aspect, aux points de vue microscopiques et macroscopiques. Leurs densités étaient également les mêmes. (Les densités furent déterminées par 2 méthodes, celle de déplacement dans un pycnomètre et celle de flottation dans les liquides lourds, mélanges de bromoforme et de bromure d'éthyle, et les résultats furent bien concordants.)

Résultats. — TABLEAU II.

N°	Métal	Masses spécifiques de la masse rubis-violet	Masses spécifiques de la poudre rouge
52.	rien	2,11 — 2,12	2,12 — 2,18*
53.	Ag	2,12 — 2,13	2,13 — 2,29
54	Pb	2,11 — 2,12	2,13 — 2,28
55.	Mg	2,11 — 2,13	2,13 — 2,22
56.	Fe	2,11 — 2,12	2,13 — 2,29

Les densités ont été mesurées à 20° et comparées à l'eau à 15°.

(*) Pour la poudre rouge, les échantillons contenaient des particules dont les densités variaient dans les limites indiquées.

Ces expériences montrent que la présence des métaux étudiés ne produit aucune modification sur les densités des produits obtenus.

La poudre rouge obtenue dans ces essais a un aspect extérieur extraordinairement semblable à celui du P pourpre d'Ipatieff et Nikolaeff (1) et à celui du P de Schenck (13). Elle se distingue de ces 2 phosphores par sa densité nettement supérieure et par un mode de préparation différent. Nous avons observé la formation de cette poudre toutes les fois que, à T élevée, le P avait la possibilité de s'évaporer; plus le volume de l'espace offert à la vaporisation était grand, plus grande aussi était la proportion de cette poudre. Des expériences furent alors effectuées, afin de vérifier cette hypothèse :

1° Chauffage du P dans une ampoule ou dans une bombe complètement remplie.

Le P fut entièrement transformé en une masse rubis-violet, sans formation de poudre rouge;

2° Chauffage du P blanc dans le vide.

Transformation complète (100 0/0) en la poudre rouge.

Une tentative d'explication de ce phénomène, ainsi que des détails opératoires seront donnés plus loin.

III. *Influence de la température sur la densité du P rouge obtenu à partir du P blanc.* — Nous avons vu que la pression et l'addition de métaux au P n'influençaient pas visiblement les propriétés du P rouge. Deux facteurs restaient à étudier, la température et la durée du chauffage.

Des études sur ce sujet avaient déjà été effectuées par Troost et Hautefeuille (20), puis par Cohen et Olie (16).

Dans les essais de Troost et Hautefeuille, 4 températures furent étudiées; le chauffage durait un temps très long, mais rien n'indiquait que la transformation était complète. Dans le travail de Cohen et Olly, les conditions opératoires (notamment la T) n'étaient sans doute pas maintenues constantes d'une fois à l'autre, car leurs résultats pour une même T varient dans de larges limites et ne concordent pas avec ceux de Troost et Hautefeuille.

C'est pourquoi nous avons trouvé nécessaire de reprendre ces recherches dans des conditions plus rigoureuses.

Le mode opératoire fut le suivant :

Le P blanc fut placé dans des éprouvettes en verre peu fusible pour les T inférieures à 400°, en quartz pour les T supérieures; on y fit le vide, puis les scella à la lampe. Ces éprouvettes avaient un diamètre intérieur de 1,0-1,8 et étaient remplies à 1/2. Pour chaque T étudiée, un certain nombre de ces éprouvettes furent placées dans un bain à T constante et chauffées pendant des durées variables; afin de s'assurer que la transformation était complète, on continuait le chauffage jusqu'à ce qu'elle ne produise plus aucun changement dans la masse spécifique.

Après le chauffage, chaque éprouvette était refroidie en la plongeant dans l'eau et le P obtenu lavé au CS^2 pour dissoudre le P blanc non transformé. La densité du produit final était déterminée par la méthode décrite précédemment.

Les résultats (tableau IV) concordent avec ceux de Troost et Hautefeuille (tableau III). Ils montrent que la densité du P rouge

TABLEAU III. (Troost et Hautefeuille).

T. de préparation	Durée du chauffage	Densité du P formé
265°	650 h.	2,148
360°	540 h.	2,19
550°	540 h.	2,29
> 550°	540 h.	2,34

TABLEAU IV.

T. d'échauffement	Durée du chauffage	Densité du P formé	Aspect extérieur
	en heures	a b	
210 ± 2	168	2,13 - 2,132	Masse homogène violet rouge.
210 ± 2	240	2,13 - 2,12	— —
210 ± 2	480	2,13 - 2,125	— —
220 ± 2	1.200	2,132 - 2,135	— —
305 ± 3	3	2,11	Masse violette.
305 ± 3	5	2,13	Masse violette avec une teinte de gris.
305 ± 3	200	2,16 - 2,164	Masse violette avec une teinte de gris.
340 ± 3	312	2,188 - 2,194	Masse gris violet.
340 ± 3	372	2,190 - 2,194	— —
417 ± 5	100	2,25	Masse rouge violet.
417 ± 5	150	2,25	— —
455 ± 5	100	2,29 - 2,30	— —
495 ± 20	80	2,29 - 2,31	— —
505 ± 5	100	2,29 - 2,32	— —
550 ± 5	40	2,31 - 2,33	— —
550 ± 5	40	2,31 - 2,33	— —
589 ± 2	20	2,32 - 2,34	Cristaux rouges.

formé à une T donnée commence par augmenter avec la durée du chauffage pour devenir pratiquement constante après un temps défini pour chaque T.

Hittorff (14) puis Cohen et Olie (16), ayant déjà indiqué que la densité du P rouge augmentait lorsqu'on le portait à une T supérieure à

celle de sa préparation, nous avons effectué sur le P rouge des essais analogues et nous sommes parvenus à montrer que, lorsque le chauffage est effectué de façon à ce que l'évaporation du P soit pratiquement impossible (ampoule bien remplie et scellée), la densité du P obtenu est la même que celle du P préparé, à cette même T, directement à partir du P blanc. Les résultats de ces essais sont condensés dans le tableau (V) :

Tableau V.

Densité initiale	T. de chauffage	Durée de chauffage en heures	Densité du produit obtenu	Densité du P rouge préparé à partir du P blanc à la même T.
2,15	495°	100	2,29 - 2,31	2,29 - 2,31
2,15	589	20	2,32 - 2,34	2,32 - 2,34
2,16	210	100	2,16	2,13
2,31 - 2,33	210	100	2,31 - 2,33	—
2,31 - 2,33	305	200	2,30 - 2,33	—
2,31 - 2,33	413	100	2,31 - 2,33	—

Ces essais montrent en outre que, par chauffage du P rouge à une T inférieure à celle de sa préparation, on ne fait pas varier la densité.

Ces résultats peuvent s'expliquer de bien des manières différentes ; nous en avons retenu 2, qui nous paraissaient les plus probables.

1° A chaque T il existe une variété stable de P rouge, variété complètement déterminée, en laquelle le P blanc a tendance à se transformer. La densité de cette variété de P serait d'autant plus grande que la T est plus élevée. La transformation inverse (diminution de la densité) n'aurait pas lieu lors du refroidissement à cause de frottements internes entre les molécules du P de grande densité.

2° La 2e explication repose sur l'hypothèse que le P rouge est un mélange de particules très petites (de l'ordre des dimensions moléculaires) de P rubis violet (densité = 2,34) et d'une autre variété de P plus légère et plus volatile, adsorbée par les particules de la première. Quelle que soit la température, la seule variété de P stable serait celle de densité 2,34 (rubis violet) ; lorsque la température n'est pas assez élevée, la transformation du P en cette variété stable ne peut pas être complète, à cause d'un trop grand frottement intérieur que les molécules de la variété légère (P blanc) ne peuvent pas arriver à vaincre, leur énergie étant trop petite. Lorsque l'on élève la T, l'énergie cinétique de ces molécules augmente et la transformation progresse un peu, jusqu'à ce que le frottement existant dans le nouveau système formé compense cette augmentation d'énergie.

Cette dernière explication a reçu une vérification qualitative dans les expériences suivantes :

En chauffant du P blanc ou rouge dans le vide, sous une aspiration constante, on obtient non pas une masse de P rouge de densité inférieure à 2,34 comme dans le cas des ampoules scellées, mais une poudre rouge de densité très voisine de 2,34. (Voir tableau VI.)

TABLEAU VI.

Produit initial	T. de chauffe	Durée et conditions de chauffage	Densité du produit	Aspect extérieur
P. blanc.	300°	312 h. dans une ampoule scellée.	2,188 - 2,194	Masse d'un gris violacé.
P. blanc.	360°	312 h. dans le vide sous aspiration continue.	2,328 - 2,338	fine poudre rouge
P. rouge. D = 2,19.	360°	312 h. dans le vide sous aspiration continue.	2,302 - 2,326	fine poudre rouge

En admettant la 2e hypothèse, ces résultats sont faciles à interpréter : la variété légère du P (blanc) adsorbée par le P de poids spécifique 2,34, a une tension de vapeur plus grande que ce dernier et distille par suite plus vite, laissant un résidu de la variété la moins volatile, de densité 2,34 (P rubis violet).

Cette hypothèse sur la nature du P rouge n'est évidemment pas rigoureusement établie, et beaucoup de recherches sont encore nécessaires pour pouvoir décider de la nature du P rouge, mais, jusqu'à présent, elle nous paraît la plus vraisemblable.

Cette hypothèse ressemble d'ailleurs en partie à celle de Smits (8-32) qui considère les nombreuses variétés de P comme des mélanges de cristaux mixtes de quelques variétés allotropiques de P (α_1-α_2 et β) et d'après qui le P blanc serait un mélange de α_1 et de α_2.

Notre explication concorde également avec ce fait que les différentes variétés de P rouge ont une tension de vapeur d'autant plus grande qu'elles ont été préparées à une T plus basse (c'est-à-dire qu'elles contiennent plus de la variété légère, à tension de vapeur plus élevée), comme il résulte des mesures de tensions de vapeur de Jolibois (30) et des points d'inflammation de W. J. Nikolaeff (2). La T d'inflammation augmente en effet avec la densité, ce qui correspond à une diminution de la tension de vapeur. En effet, la réaction d'oxydation des vapeurs de P est en forme de chaîne : comme le fait a été établi par N. J. Semenow et ses collaborateurs, l'inflammation ne peut avoir lieu, toutes choses égales d'ailleurs, que si le produit des tensions de vapeur de l'O et du P atteint une grandeur déterminée ; la pression de l'O étant toujours la même, la tension de vapeur du P au point d'inflammation est déterminée (elle est presque indépendante de la T de l'expérience). La température d'inflammation définit donc une tension de vapeur de P.

Nos résultats personnels sur les points d'inflammation sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

Nature du P étudié		Température *	
T. de préparation	Densité	d'illumination	d'inflammation
315°	2,17	262°	330°
380	2,24	265	371
550	2,32	296	406
589	2,34	306	> 450

Nos essais sur les points d'Inflammation nous ont montré que, indépendamment de la variété de P employé, la T d'inflammation dépend :

1° De l'humidité de l'air ou de l'oxygène utilisé.

2° De la forme et de la grandeur du récipient où l'on opère [(comparer les travaux de Semenow (28) et de Rowalsky (29)].

3° De la vitesse d'échauffement de l'échantillon (car la vitesse de vaporisation des variétés de P est insignifiante).

4° Du degré de pulvérisation de l'échantillon.

Pour exclure l'influence de ces différents facteurs, nous avons toujours travaillé dans des conditions complètement déterminées.

Le P étudié était tout d'abord pulvérisé puis tamisé, en employant toujours le même tamis. On l'introduisait alors dans un tube en U en verre peu fusible et mettait un thermomètre dans chaque branche. Le tube était alors placé dans un four et échauffé avec une vitesse de 5° par minute. (Un 3° thermomètre était également placé dans le four.) On envoyait sur ce P un courant d'air de vitesse constante, cet air étant préalablement lavé par passage à travers une solution basique, puis séché sur de l'acide sulfurique.

Avant le début de l'inflammation, une illumination du tube apparaît et la T de ce début d'illumination paraissant constante dans nos conditions de travail (pour un même échantillon naturellement) nous l'avons notée dans le tableau VII.

Au moment de l'inflammation ou de l'illumination, nons notions les T indiquées par les 3 thermomètres et nous avons pris comme résultat la moyenne de ces 3 chiffres.

Les points d'inflammation et d'illumination dépendent beaucoup du mode opératoire, aussi ne faut-il pas considérer les résultats du tableau VII comme des constantes caractéristiques des échantillons, mais simplement comme des indications relatives et comparables entre elles.

Il nous faut maintenant remarquer que les expériences de

*( ) Chaque nombre est la moyenne de 3 à 5 mesures.

W. J. Nikolaeff (2) sur la mesure des tensions de vapeur du P rouge indiquent une diminution de cette tension lorsque la densité augmente, mais il ne faut cependant pas considérer ces données comme fondamentales, à cause de certaines erreurs visibles qu'elles contiennent; c'est ainsi que Nikolaeff indique que le P blanc a une tension de vapeur de $12^{mm},4$ à la température de 20° alors que Centnerszwer (25) trouve dans les mêmes conditions une tension de $0^{mm},025$. Or, les travaux de Centnerszwer méritent une grande confiance du fait que sa courbe de tension de vapeur conduit à un point de fusion exact (44°,1). A cette T, les données de Centnerszwer concordent avec celles de Mac Rae van Vuorhis (26) et conduisent à une valeur exacte pour la chaleur de vaporisation du P blanc (d'après l'équation de Clausius-Clapeyron (1716° ± 800), alors que les données sur la chaleur de vaporisation du P liquide et sur sa chaleur de fusion conduisent au nombre 12.630 + 640 = 13.270 cal. (*)

Nous nous proposons de poursuivre nos recherches dans les directions suivantes :

1° Etude de la vitesse de transformation du P blanc en P rouge, dans une phase liquide.

2° Etude de l'influence de la pression jusqu'à 1000 atmosphères et de la T sur le poids spécifique du P rouge obtenu à partir du P blanc.

3° Etude de la dépendance réciproque du point de fusion du P rouge, de sa densité et de la vitesse d'échauffement.

4° Déterminer la nature exacte du P rouge.

Conclusions.

1° Nous avons montré l'indépendance des propriétés du P rouge et de la pression à laquelle il a été préparé (dans les limites de 1 à 200 atm.).

2° Nous avons établi la relation entre la densité du P rouge et sa T de préparation.

3° Nous avons établi la liaison qui existe entre le point d'inflammation, la température de formation et la densité du P rouge.

4° Nous avons fait une tentative d'explication de la nature du P rouge.

Bibliographie.

(1) W. Ipatieff et W. Nikolaeff, *J. Soc. physico-chim. russe*, 1928, t. **40**, p. 885.
(2) W. Nikolaeff, *d°*, 1928, t. **40**, p. 1045.
(3) Groth, *Krystallographie*, 1906, t. **1**.
(4) Natta-Passerini, *Nature*, 1930, t. **125**, p. 707.
(5) Wolf-Riztan, *Zeit. anorg. Ch.*, 1925, t. **179**, p. 403.
(6) Smits Leew, *Zeit. phys. Ch.*, 1911, t. **77**, p. 370.

(*) 640 est donné par (27) et 12.630 par (26), ce dernier chiffre concorde avec ceux de (8) et (18).

(7) Stock, Stamm, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3497.
(8) Smits, *Die Theorie der Allotropie*, Leipzig, 1921.
(9) Bridgman, *J. Am. chem. Soc.*, 1914, t. **36**, p. 1344.
(10) Bridgman, *J. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 409.
(11) Linck, Jung, *Zeit. anorg. Ch.*, 1925, t. **147**, p. 288.
(12) Marckwald Helmholtz, *Zeit. anorg. Ch.*, 1922, t. **124**, p. 81.
(13) Schenck, *Zeit. f. Elektroch. Ch.*, 1905, t. **11**, p. 117.
(14) Hittorff, *Pogg. Ann.*, 1885, t. **126**, p. 193.
(15) Stock, *Gesmolka*, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4510.
(16) Cohen, Olie, *Zeit. phys. Ch.*, 1910, t. **77**, p. 1.
(17) Sboen, *Zeit. anorg. Ch.*, 1922, t. **125**, p. 222.
(18) Smits Bokhorgt, *Zeit. phys. Ch.*, 1916, t. **91**, p. 349.
(19) Retgers, *Zeit. anorg. Ch.*, 1893, t. **3**, p. 399.
(20) Troost, Hautefeuille, *Ann. de Ph. et de Ch.* (5), 1874, t. **2**, p. 145.
(21) Retgers, *Zeit. anorg. Ch.*, 1894, t. **5**, p. 211.
(22) Giran, *Ann. de Ch. et de Ph.* (7), 1903, t. **30**, p. 203, 560.
(23) Jolibois, *C. R.*, 1909, t. **149**, p. 287; 1910, t. **151**, p. 382.
(24) Ipatiew, Frost, *D. ch. G.*, 1930, t. **43**, p. 1104.
(25) Centnerszwer, (*Zeit. phys. Ch.*, 1913, t. **85**, p. 106.
(26) Mac Rae van Vuorhis, *J. Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 547.
(27) Landolt Börnstein, *Ph. Ch. Tabellen*, 1923, t. **2**, p. 1429, 1466.
(28) Semenow, *Zeit. phys. Ch.*, 1927, p. 109.
(29) Kowalsky, *Zeit. phys. Ch.*, *D. ch. G.*, 1929, t. **4**, p. 288.
(30) Jolibois, *Thèse* n° 1398, Faculté des Sciences de Paris, 1910.
(31) Vorlander, Selke, Kreiss, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 1802.
(32) Smits, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 280, 982.

N° 62. — Sur les réactions colorées des phénols d'usage courant ; par **M. Maurice FRANÇOIS** et **Melle Laure SEGUIN.**

(27.2.1931.)

Notre intention est de donner un peu plus tard dans le *Bulletin* des procédés de dosage de quelques phénols couramment employés dans l'art médical et de quelques-uns de leurs dérivés. Si nos procédés sont reconnus exacts, nous aurons, croyons-nous, comblé une lacune assez fâcheuse de la Chimie analytique, car le dosage des phénols est encore à l'heure actuelle une opération pénible et surtout peu sûre.

Mais, avant d'entreprendre la relation de nos expériences, nous voudrions établir que certaines réactions des phénols sont générales, que tous les phénols les donnent et non pas quelques-uns seulement, comme cela semblerait résulter de la lecture des Traités de Chimie. Nous voulons parler de la réaction de l'anhydride phtalique et de celle du chloroforme en présence de potasse solide. Si le chimiste, au moment où il entreprend une caractérisation, est persuadé que deux ou trois phénols seulement donnent ces réactions, par exemple le phénol ordinaire et la résorcine pour l'anhydride phtalique, le naphtol-β et le thymol pour le chloroforme et la pastille de potasse,

il sera évidemment exposé à commettre des erreurs qu'il éviterait par la connaissance de l'ensemble des réactions existantes.

Il est bien certain que ces notions sont en grande partie connues, mais elles sont éparpillées dans les livres et on ne les trouve jamais groupées lorsqu'on en a besoin. D'ailleurs, nous avons employé des modes opératoires nettement différents de ceux qui sont généralement suivis.

Nous donnerons donc sous forme de tableaux l'action de l'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique sur treize phénols usuels et l'action du chloroforme en présence de potasse solide. Nous intercalerons l'action assez caractéristique exercée par l'acide sulfurique concentré seul sur les mêmes phénols, action qui produit quelques fluorescences. Nous ne nous occuperons pas des colorations produites par le perchlorure de fer; elles sont bien connues.

1° Action de l'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique.

Technique. — Dans un tube à essai, on introduit :

5 centigrammes de phénol sec;
10 centigrammes d'anhydride phtalique;
2 gouttes d'acide sulfurique concentré.

On attend que l'acide sulfurique ait gagné le fond du tube et on chauffe celui-ci en le tenant au dessus d'une très petite flamme de lampe à alcool. Ce chauffage ne doit pas durer plus de dix secondes; il doit produire la fusion et dès lors le mélange intime des trois substances et doit toujours être arrêté aux premiers signes manifestes d'ébullition.

Cela fait, on tourne sur lui-même le tube pendant quelques minutes en le tenant horizontal et jusqu'à ce que la solidification se soit produite. On obtient ainsi la matière en une couche étalée favorable à la suite de la réaction.

On note la couleur de ce produit brut de la réaction. On ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'ammoniaque au dixième. (Ammoniaque à 22° : 10 cc. Eau : q. s. pour 100 cc.). On retourne le tube sur lui-même deux fois seulement et note la coloration et la fluorescence. On a intérêt à ne dissoudre que peu de la matière colorante produite et une agitation prolongée donnerait des colorations trop intenses de l'ammoniaque, difficiles à dénommer.

Comme on le voit, tous les phénols expérimentés donnent une coloration quand on les chauffe avec l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique. Cette réaction peut donc être considérée comme générale. Certainement, les colorations obtenues ne sont pas également typiques; elles sont avantageuses pour caractériser, en plus du phénol ordinaire et de la résorcine, le naphtol-α, le naphtol-β, le thymol et gaïacol. Nous ferons remarquer que les réactions permettant de caractériser de petites quantités de gaïacol sont à peine connues.

Action de l'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique sur les phénols.

Nom du phénol	Coloration de la masse brute	Coloration de l'ammoniaque
Phénol ordinaire..	Rouge Magenta	Rouge phtaléine
Naphtol-α	Brun verdâtre	Vert franc
Naphtol-β	Enfumé	Jaune pâle. Fluoresc. bleue
Thymol...........	Rouge amarante	Bleu ciel
Pyrocatéchine	Rouge carmin	Rouge violacé
Gaïacol	Rouge carmin	Violet permanganate
Résorcine	Orangé bichromate	Rose. Fluorescence verte.
Orcine	Rouge acajou	Rouge cerise. Fluores. verte
Hydroquinone	Rouge acajou	Rouge violacé
Pyrogallol	Violacé	Brun violacé
Phloroglucine.....	Orangé foncé	Brun Bismarck
Acide gallique....	Noir	Brun rouge
Acide salicylique.	Incolore	Incolore

2° Action de l'acide sulfurique.

Technique. — On fait passer dans un tube à essai 5 centigrammes du phénol sec et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après avoir agité pour mélanger, on abandonne 5 minutes à froid et note l'aspect et la couleur du mélange.

Action de l'acide sulfurique concentré sur les phénols.

Nom du phénol	Coloration à froid	Coloration de l'ammoniaque
Phénol ordinaire..	Incolore	Incolore
Naphtol-α	Jaune orangé	Légèrement jaune
Naphtol-β	Jaune orangé	Jaune verdâtre. Fluor. bleue
Thymol	Vert pâle	Incolore
Pyrocatéchine	Rosé	Vieux rose
Gaïacol..........	Rose thé	Jaune brun
Résorcine.........	Incolore	Rosé. Fluorescence verte
Orcine	Vieux rose.	Rosé. Fluorescence verte
Hydroquinone	Incolore	Jaunâtre. Fluoresc. violette
Pyrogallol........	Jaune d'or	Jaune
Phloroglucine.....	Jaune	Vieux rose
Acide gallique....	Jaune verdâtre	Jaune d'or
Acide salicylique.	Incolore	Incolore

On chauffe 10 secondes le mélange sur une très petite flamme de lampe à alcool en s'arrêtant aux premiers signes d'ébullition. On dissout ainsi le phénol dans l'acide et accentue l'action de l'acide sulfurique. On reprend le produit de la réaction refroidi par 10 cc. d'ammoniaque au dixième, filtre dans un col droit de 125 cc. et réajoute au liquide filtré 40 cc. de la même sol. de NH^4OH.

Pour l'observation de la couleur et de la fluorescence, placer le porte-tubes sur un grand papier noir mat.

Il suit de ces résultats que l'acide sulfurique concentré, agissant à chaud, est l'origine de colorations faibles et de fluorescences marquées que l'on notait déjà dans l'action de l'anhydride phtalique. Selon nous, ces colorations et fluorescences sont dues à la production de phtaléines, bien que l'anhydride phtalique n'ait pas été ajouté. Il n'est pas impossible d'admettre, tout au moins à titre d'hypothèse, que, par une action oxydante exercée sur les phénols, il se produise en petite quantité un acide phtalique, qui n'est pas nécessairement l'acide ortho, et que cet acide phtalique se combine ensuite aux phénols pour donner des phtaléines d'un certain ordre.

3° Action du chloroforme en présence de pastilles de potasse.

Nous avons préféré éviter l'action de la chaleur et laisser la réaction se développer d'elle-même à froid. En général, lorsqu'il se produit dans ces conditions une coloration de la pastille de potasse, le chloroforme ne se colore pas. On peut en tirer la conclusion que les colorants produits sont généralement insolubles dans le chloroforme. Par contre, ces colorants peuvent être solubles dans l'alcool

Action du chloroforme et de la pastille de potasse sur les phénols.

Nom du phénol	Coloration de la pastille de potasse	Coloration du chloroforme	Coloration de l'alcool absolu
Phénol ordinaire..	Rose pâle	Incolore	Incolore
Naphtol-α	Bleu indigo	Bleu indigo	Bleu foncé
Naphtol-β	Bleu très pâle	Incolore	Incolore
Thymol	Rouge carmin	Rouge carmin	Rose fugace
Pyrocatéchine	Vert jaune	Incolore	Vert jaune
Gaïacol...........	Rouge violet	—	Rouge violacé
Résorcine	Rouge carmin	—	Rouge carmin
Orcine	Rouge pourpre	—	Brun Bismarck
Hydroquinone	Jaune gomme gutte	—	Jaune d'or
Pyrogallol........	Brun violacé	—	Brun Bismarck
Phloroglucine	Rouge brique	—	Jaune rosé
Acide gallique....	Vert foncé	—	Incolore
Acide salicylique.	Jaune d'or	—	Jaune serin

absolu. C'est ce qu'on observe, si l'on agite avec de l'alcool la pastille de potasse séparée du chloroforme.

Technique. — On introduit dans un tube à essai 5 centigrammes du phénol; 5 cc. de chloroforme, puis quatre pastilles de potasse pesant ensemble environ 2 grammes, On abandonne pendant 30 minutes à froid.

Après avoir noté la coloration prise par les pastilles et celle du chloroforme, on décante le chloroforme et le remplace par 5 cc. d'alcool absolu. On bouche le tube avec un bouchon de liège, agite et note après 5 minutes la coloration prise par l'alcool.

On voit encore ici que tous les phénols usuels donnent une réaction positive avec le chloroforme et la pastille de potasse. La réaction du gaïacol est à signaler.

En résumé, par application des trois réactions que nous avons étudiées, les phénols que l'on rencontre le plus fréquemment donnent, preque tous des colorations. Il est donc nécessaire d'avoir sous les yeux une vue d'ensemble de ces réactions, si l'on ne veut pas faire des erreurs d'interprétation, lorsqu'on a à caractériser l'un d'eux par ces réactions colorées.

N° 63. — Essais d'hydrogénation des carbures non saturés sous l'effluve électrique; par MM. Y. VOLMAR et G. HIRTZ.

(9.3.1931.)

La décharge électrique dans un milieu gazeux peut affecter différentes formes suivant la tension appliquée aux électrodes, leur distance, la pression qui règne dans l'enceinte, etc.; les deux principales sont :

1° L'arc électrique ;
2° La décharge obscure.

Cette dernière est susceptible de produire différents types de réactions tant endothermiques (NO) qu'exothermiques (NH^3), d'association (ozone), ou de dissociation (H actif).

Nous nous sommes proposé de rechercher si l'activation de l'hydrogène sous l'influence de l'effluve permettait la lixation directe, sans l'intermédiaire d'un catalyseur, de ce gaz sur les carbures non saturés.

L'hypothèse d'une telle activation par décharge obscure a été formulée par Brinner (1) qui admit qu'elle était due à une dissociation des molécules en atomes; cette dissociation ne peut être attribuée ni à la température, ni à la pression électrique (2), elle ne peut provenir que d'une excitation par *choc mou* on par *choc de seconde espèce*. Le choc mou est produit par la rencontre d'une

molécule avec un électron animé d'une vitesse suffisante (3); la dissociation de la molécule heurtée n'est alors qu'une manifestation particulière de l'accroissement de son énergie interne aux dépens de l'énergie cinétique de l'électron. Cette excitation est appelée « intra-atomique » si le choc déplace un électron de l'atome heurté sur une orbite extérieure à l'orbite stable et d'autant plus éloignée du noyau que la vitesse de l'électron incident est plus grande; le cas limite est l'expulsion de l'électron de la molécule qui est alors dite ionisée. L'intervention d'uue nouvelle quantité d'énergie peut provoquer le départ d'un deuxième électron et ainsi de suite. Le retour aux positions initiales est possible si la nouvelle orbite a été instable ou si l'orbite intérieure est resté inoccupée. Le phénomène est accompagné de l'émission d'une radiation caractéristique (spectre d'arc-spectre d'étincelle).

L'activation par « choc de deuxième espèce » est produite par un atome de même nature ou de nature différente qui est en état d'excitation. La molécule activée cède au moment du choc une partie de son inergie interne à la molécule rencontrée. Cette hypothèse permet de concevoir une « activation primaire » par voie photochimique d'une molécule étrangère (métallique par exemple) qui donnerait ultérieurement seulement naissance à l'activation de la molécule réactionnelle par choc de second espèce.

Le mécanisme de l'activation de l'hydrogène n'est pas encore connu avec certitude. La lueur de la décharge examinée par la méthode de Baget-Steiner présente un spectre de raies fortes, régulièrement disposées, appartenant à l'atome H, qui se détache sur un spectre secondaire à raies nombreuses et diffuses (spectre de la molécule H). L'hydrogène actif serait donc constitué par de l'hydrogène atomique. C'est également la conclusion à laquelle arrivent Wood et Langmuir (4). Plusieurs autres auteurs (5) ont attribué les propriétés spéciales de l'hydrogène actif à une molécule H^3.

Appareillage.

L'activation de l'hydrogène peut se faire par plusieurs procédés ·

1° Simple dissociation de la molécule H^2 portée à haute température (6) ;

2° Décharge obscure dans l'hydrogène à basse pression (7) ;

3° Eclatement d'un arc à haute tension entre des électrodes métalliques dans une atmosphère d'hydrogène (8).

Nous avons utilisé la décharge obscure à basse pression dans des conditions convenables (9), ce qui nous permis d'éviter en grande partie la polymérisation importante des carbures sous l'influence de l'effluve signalée par Berthelot (10) et plus récemment par MM. Mignonac et Vanier de Saint-Aunay (11). Mais l'obtention d'un courant gazeux régulier à basse pression est assez difficile et nous avons dû adopter une entrée capillaire, malgré quelques inconvé-

nients de ce montage. Le dispositif réalisé par nous est le suivant (*fig.* 1).

Le mélange gazeux est renfermé dans un gazomètre G de 8650 cm³. de capacité et gradué de 10 en 10 cm³. L'introduction des gaz se fait au moyen d'un robinet à 3 voies R³ dont deux branches sont respectivement soudées à l'appareil producteur d'éthylène ou d'acétylène et à l'appareil à hydrogène. Les volumes introduits sont déduits de la loi de Marlotte en combinant les indications du manomètre à huile M et les volumes lus sur les graduations du gazomètre.

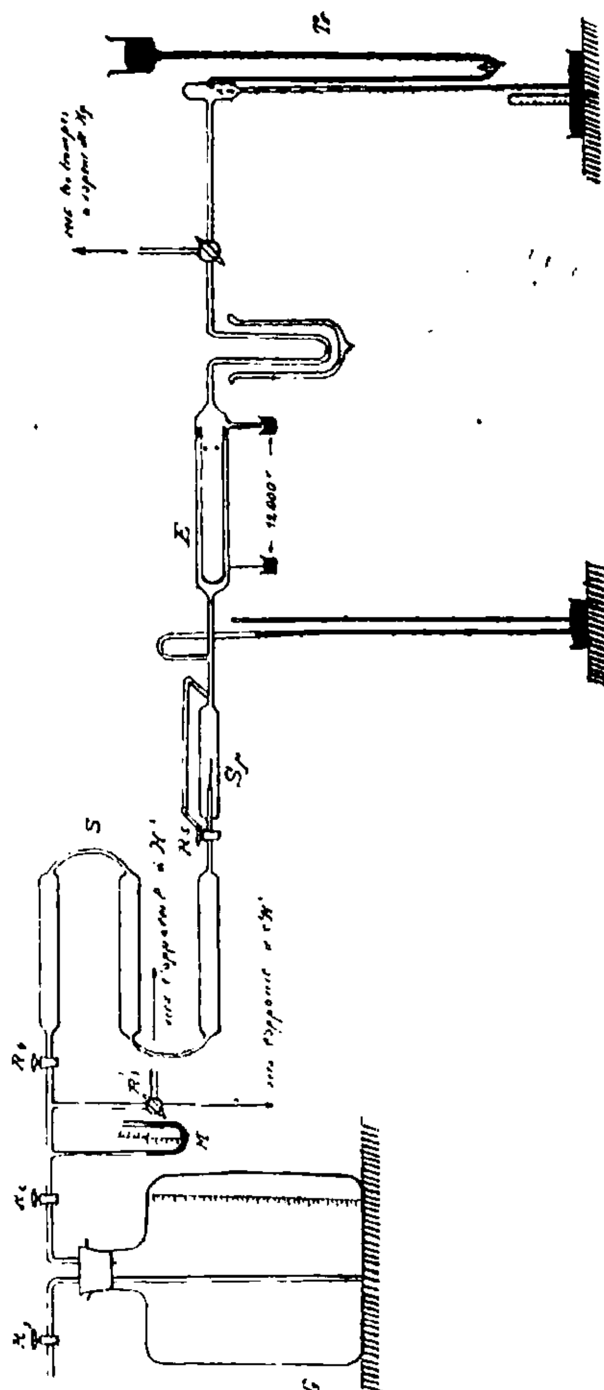


Fig. 1.

Le robinet R^4 permet le passage des gaz dans le serpentin S, où s'effectue leur dessiccation sur de la chaux vive, puis sur de l'anhydride phosphorique. Les gaz arrivent ensuite dans la soupape S_p, constituée par un tube capillaire pour l'entrée normale des gaz et munie d'une dérivation permettant le passage direct des gaz pour purger l'appareil et les trompes à la fin de l'expérience (*fig.* 2). Le tube capillaire doit être suffisamment fin pour que la trompe à mercure Tr puisse entretenir à elle seule le vide de 1 à 2 mm. de Hg qui règne au delà de la soupape, sans qu'il soit nécessaire de faire appel pour cela à la trompe de Langmuir, qui sert uniquement à créer un vide préliminaire rapide et à purger tout l'appareil. Le robinet R^3 est entouré d'un godet rempli de mercure et recouvert d'une couche d'huile de paraffine, qui assure une étanchéité parfaite.

L'électrode E (*fig.* 3) est constituée par un manchon extérieur en pyrex calibré de 40 mm. de diamètre. L'électrode intérieure est un cylindre creux en aluminium de 38 mm. de diamètre de sorte qu'il existe un espace annulaire de 1 mm., où les gaz sont obligés de passer, avant de quitter l'électrode, par les quatre ouvertures pratiquées dans le cylindre. Cette électrode intérieure est munie d'un fil de tungstène traversant le manchon de pyrex et plongeant dans un godet de mercure. L'armature extérieure est formée par une couche d'argent métallique déposée chimiquement et recouverte d'une feuille d'aluminium laminée. Il a été nécessaire d'avoir recours à ce dispositif, parce qu'une feuille d'aluminium seule produit un contact trop imparfait avec établissement de nombreux petits arcs qui détruisent rapidement l'enveloppe de pyrex. L'échauffement de l'effluveur est assez considérable et peut atteindre jusqu'à 80° pour les grands régimes, ce qui a nécessité l'emploi du pyrex et par là même entraîne de grandes complications dans les soudures (voir plus loin).

Les gaz après avoir traversé un tube refroidi dans un vase d'Arsonval, destiné à retenir les produits condensables, sont extraits par une petite chute de mercure dont la hauteur est de $1^{m},10$. Sur cette conduite est placée en dérivation une trompe à vapeurs de mercure, type Langmuir, de deux éléments et qui sert à faire un vide préliminaire rapide.

L'appareil à hydrogène, ainsi que les appareils producteurs d'éthylène et d'acétylène sont entièrement en verre soudé et sans joints. La soudure directe de l'électrode en pyrex avec les autres parties de l'appareil en verre de Bohême étant impossible, nous avons eu recours à l'artifice suivant : les deux extrémités à souder sont choisies rigoureusement de même diamètre, puis argentées chimiquement. Il importe pour une bonne soudure que ce dépôt soit aussi adhérent que possible, et pour cela un nettoyage méticuleux des surfaces à argenter s'impose. On recouvre ensuite par voie électrolytique cette couche d'argent d'un dépôt de cuivre d'au moins $0^{mm},5$ d'épaisseur. Les deux tubes placés bout à bout sont alors soudés à l'étain pur avec un fer à souder. Les premières soudures ainsi réalisées ne s'étaient pas montrées étanches, probablement par suite de la porosité de l'alliage de soudure employé.

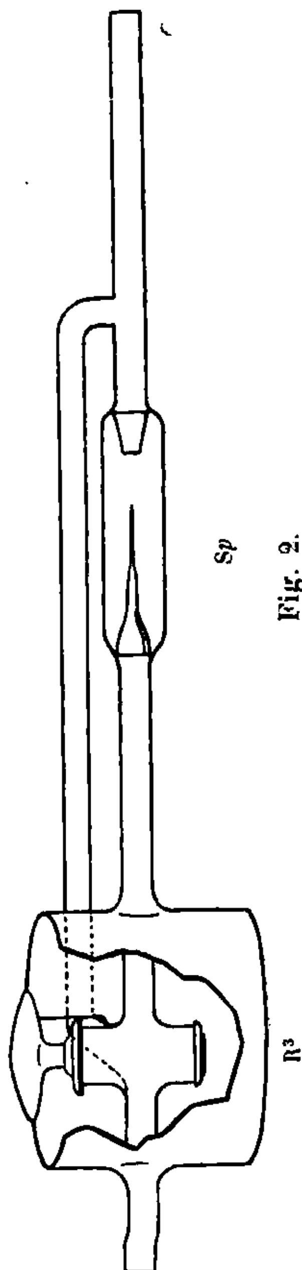


Fig. 2.

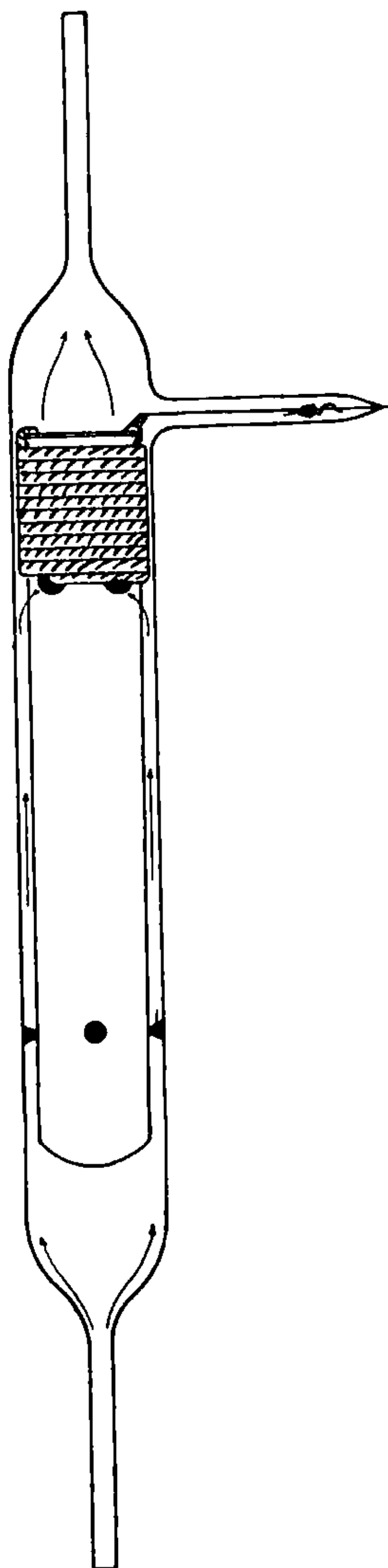


Fig. 3.

L'emploi de l'étain pur a permis l'obtention d'un joint tenant parfaitement le vide. Pour donner plus de résistance, l'ensemble de la soudure ainsi faite est noyé dans du ciment de Portland. Un

pareil assemblage exige des soins méticuleux, mais en compensation s'est relevé excellent dans la pratique. Un appareil comportant deux joints verre-pyrex a résisté au cours des essais préliminaires à un vide initial de $0^{mm},8$ de Hg pendant 86 heures en ne perdant que 2 mm. de vide (1).

Montage électrique.

La source de haute tension employée était constituée par un transformateur de 3 K. V. A. à circuit magnétique ouvert, fonctionnant sur du courant triphasé et entièrement immergé dans de l'huile. Le primaire était monté en potentiomètre double avec deux résistances liquides, réfroidies par circulation d'eau. Comme nous ne disposions pas d'un voltmètre à haute tension dans le circuit secondaire, les tensions aux bornes de l'électrode furent déduites des indications du voltmètre du primaire en fonction du coefficient de transformation. L'intensité du circuit secondaire était indiquée par un milliampèremètre thermique de notre construction, monté sur une épaisse plaque de verre et gradué par comparaison avec un appareil électromagnétique.

Le rapport de transformation était 120/12000 volts. La tension adoptée pour toutes les séries d'hydrogénations a été de 10.000 volts.

Préparation des gaz.

Hydrogène. — L'hydrogène a été préparé par l'électrolyse de l'eau dans un appareil à cloche avec des électrodes en platine. Le courant était fourni par un redresseur électronique et le gaz purifié par passage sur de la mousse de platine. Sa teneur en hydrogène pur a oscillé au cours des expériences entre 99,93 et 99,98 0/0. L'analyse spectrale n'a jamais révélé l'existence de raies du carbone.

Ethylène. — La réaction de Williamson ne peut pas être utilisée pour l'obtention d'un gaz pur. Nous avons décomposé le dibromure $C^2H^4Br^2$ en solution alcoolique par le zinc en présence de traces de sulfate de cuivre (12), en opérant à basse température pour éviter l'entraînement de l'alcool. Le gaz ainsi obtenu titrait en moyenne 99,82 d'éthylène pur.

Ethane. — La méthode de choix est celle de Lebeau (13), par action des dérivés halogénés sur le sodammonium. L'appareil de Lebeau a été simplifié par nous en supprimant l'un des vases d'Arsonval comme l'indique la figure 5. La réaction très lente produit un gaz très pur (99,82 0/0).

(1) Dans les mêmes conditions un appareil d'essai comportant deux joints en caoutchouc épais (tube à vide) recouvert d'une couche de bakélite avait perdu 23 mm.

Acétylène. — L'acétylène a été préparé d'après les indications de Jungfleisch (14), par action de l'eau sur le carbure de calcium. Le

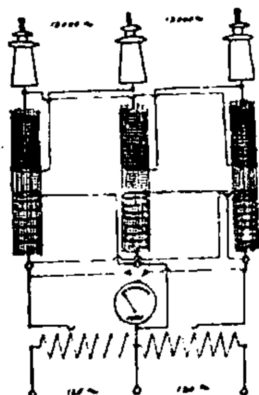


Fig. 4.

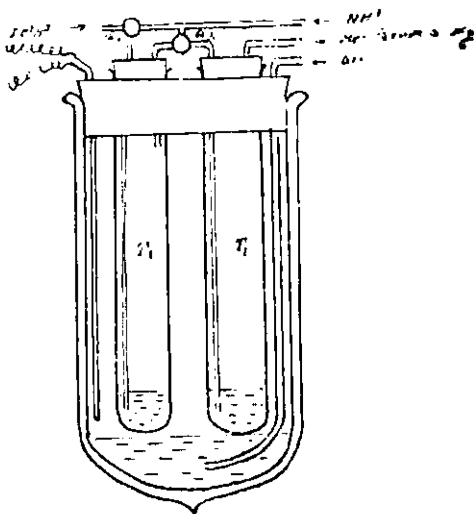


Fig. 5.

gaz a été purifié par dissolution dans une solution de chlorure cuivreux et décomposition de cette dernière par l'acide chlorhydrique.

Méthode d'analyse des gaz.

La très basse pression adoptée ne donnait qu'un débit très faible et des quantités minimes des gaz, il nous a fallu un procédé d'investigation se rapprochant de la micro-analyse (15) et capable au surplus de se prêter à des dosages en série.

Nous avons suivi la méthode de Lebeau et Damiens (16) dans ses grandes lignes, en la modifiant simplement dans quelques détails pour répondre à nos besoins. Cette méthode utilise des réactifs dissolvants, spécifiques permettant de séparer les carbures éthyléniques, et acétyléniques. Les carbures saturés restants sont liquéfiés et les divers constituants séparés par distillation fractionnée.

Réactif des carbures acétyléniques. — On emploie une solution alcaline d'iodomercurate de potassium (17) et les carbures sont régénérés par addition d'acide sulfurique.

Réactif des carbures éthyléniques. — L'acide sulfurique préconisé par Berthelot ne dissout que l'éthylène. Pour les homologues supérieurs son activité doit être catalysée par addition d'anhydride vanadique ou d'anhydride chromique (17).

Séparation des carbures saturés. — Le mélange résultant de l'élimination des carbures éthyléniques et acétyléniques ne renferme plus que de l'hydrogène et des carbures saturés. La séparation par

voie chimique n'étant pas possible, on refroidit le mélange dans un petit ballon en quartz plongeant dans l'air liquide. Dans ces conditions l'hydrogène ne se condense pas et peut être extrait à la trompe à mercure. Le méthane, quoique condensé, possède encore une tension suffisante pour pouvoir être extrait avec l'hydrogène. Le mélange hydrogène-méthane est soumis à l'analyse eudiométrique. Le mélange condensé ne renfermant plus que l'éthane et le le propane est analysé à l'endiomètre.

1° *Hydrogénation de l'éthylène.*

Le remplissage du gazomètre se fait par le robinet à trois voies R^3, qui est directement soudé aux appareils à hydrogène et acétylène ou éthylène. Le gazomètre rempli, on abandonne le mélange pendant 48 heures pour laisser la diffusion se faire et obtenir un mélange homogène. La composition exacte du mélange est alors contrôlée par absorption ou par analyse eudiométrique, avant et après chaque série d'expériences. Pendant ce temps on purge soigneusement tout l'appareil (jusqu'au robinet R^1) à l'aide de la trompe à vapeur de mercure, en créant pendant deux heures et à trois reprises un vide de l'ordre de 1/10 mm. de Hg. En même temps on actionne la chute pour la débarrasser de toute trace de gaz étranger. Après un premier vide on laisse entrer lentement le mélange du gazomètre par l'orifice capillaire, puis directement par la dérivation latérale. On refait le vide pendant 2 heures et ainsi de suite. L'électrode est mise sous tension au troisième vide pour avoir atteint un régime stable quand la série proprement dite des expériences commencera.

L'ensemble de l'appareil étant soigneusement purgé de toute trace de gaz étranger, le régime électrique étant devenu stable, l'expérience proprement dite commence. Il reste à ce moment dans le gazomètre encore 0,8 à 0,9 l du mélange gazeux qui doit servir :

1° A la détermination des produits de la réaction;
2° A la détermination des vitesses et des courbes de réaction ;
3° A la vérification de la composition du mélange à la fin de l'expérience.

Cette dernière précaution est en effet indispensable. L'entrée de la soupape capillaire laisse diffuser plus rapidement l'hydrogène que les carbures des mélanges gazeux soumis à la décharge. Il en résulte par suite une perte en hydrogène et une augmentation en carbure du mélange initial. Cette variation étant fonction du temps, il en a été tenu compte dans l'expression des résultats, par une analyse du mélange gazeux initial et final. Cet inconvénient nous a fait rejeter les mélanges dont la teneur en hydrogène était supérieure à 1/8 et les séries d'expériences où la composition finale s'est montrée différente de plus de 10 0/0 de la valeur primitive.

Résultats (pression : 20 mm. de Hg).

Hydrogénation de l'éthylène	Influence du mélange			
Composition du mélange 0/0	0/0 de C tétravalent se trouvant à l'état de			Vitesse de réaction limite (2)
	CH^4	C^2H^6	C^3H^8	
11,11 éthylène.......	1,28	1,43	0,90	5,8 10^3
16,66 —	0,10	1,34	0,48	3,2 —
25,00 —	0,11	0,71	0,88	2,2 —
33,00 —	0,10	0,87	0,30	1,6 —
50,00 —	0,06	0,85	0,27	1,0 —
66,66 —	0,08	0,32	0,19	0,6 —

Le mélange théorique hydrogène-éthylène à parties égales est très loin de présenter un rendement d'hydrogénation maximum. Ce rendement paraît augmenter régulièrement avec la teneur en hydrogène des mélanges, au moins dans les conditions où il nous a été possible de suivre l'expérience avec un appareil à courant continu. Nous avons essayé de déterminer les mélanges d'hydrogénation optimum dans un appareil statique (effluveur de Berthelot) en enfermant des mélanges connus et à des pressions déterminées (20 mm. environ) dans l'effluveur mis sous tension pendant un temps variable. Mais l'action de la décharge continuant à se manifester sur les produits déjà formés, la présence de ces homologues supérieurs à un état de condensation parfois très avancé ne permet plus aucune conclusion, En résumé lorsqu'on arrive à soustraire assez rapidement les produits de la réaction, le rendement en carbures saturés paraît augmenter avec la teneur en hydrogène du mélange, sans qu'il nous soit possible d'en préciser la limite supérieure.

Une partie importante du carbone échappe à l'analyse mais se trouve sous forme d'un dépôt charbonneux ou goudronneux dans l'électrode. Cette fraction varie entre les limites extrêmes de 2,6 à 5,5 0/0 pour monter à 19 0/0 si le carbure est en excès par rapport à l'hydrogène. Il est fort probable que la molécule CH^2=CH^2 subit une rupture au niveau de double liaison et que le radical CH^2 peut subir plusieurs sorts :

1° Ou il est hydrogéné au maximum et passe à l'état de méthane;

(2) Nous considérons comme vitesse de réaction la quantité de C tétravalent $\times$ 10^3 formée dans 2 minutes et prélevée périodiquement toutes les 10 minutes, ramenée à un débit unitaire de 1 l./h.

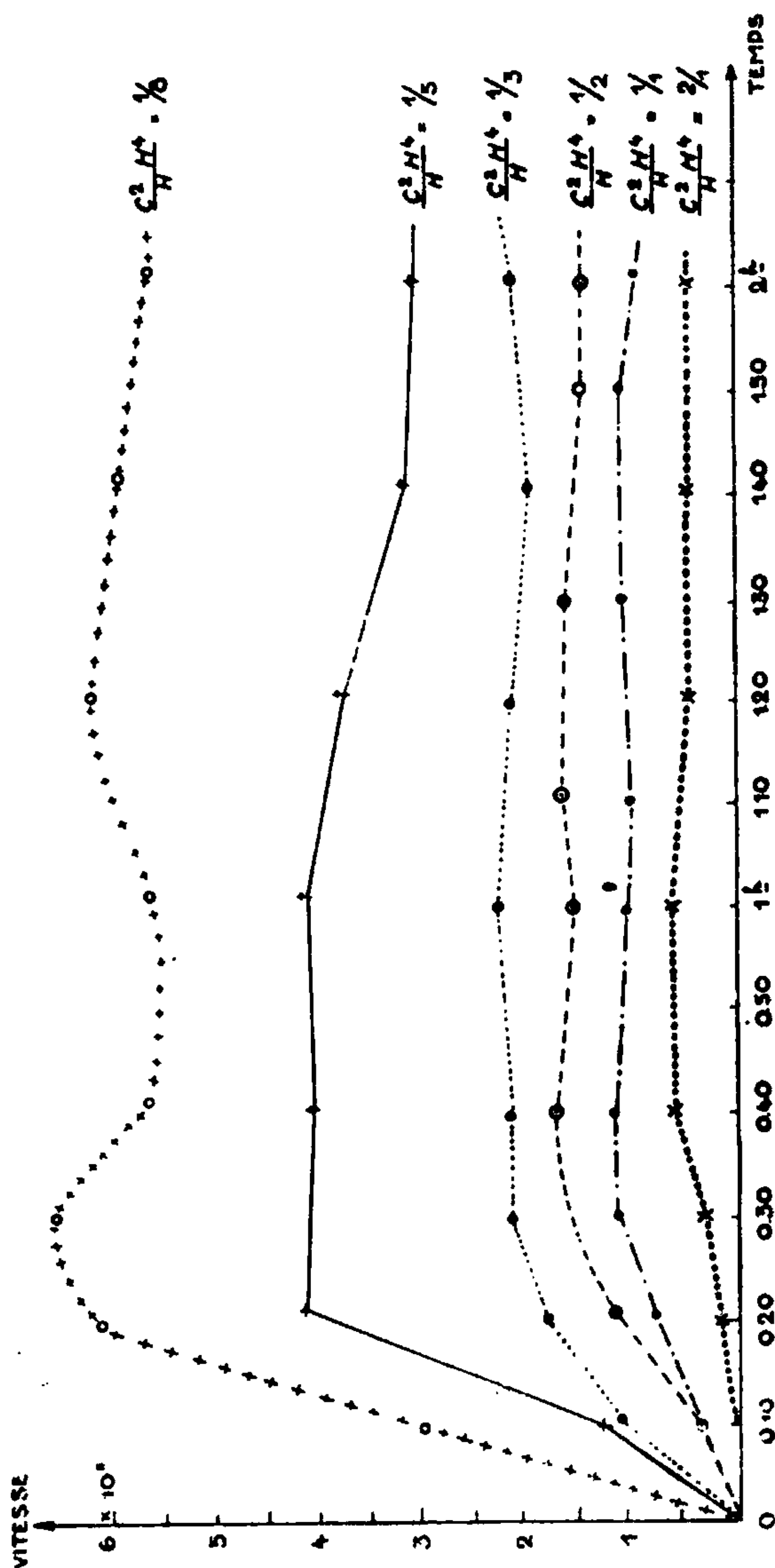


Fig. 6. — Courbes des variations de la vitesse de réaction en fonction de la pression.

2° Ou il est soudé sur une deuxième molécule d'éthylène pour donner après hydrogénation du propane ;

3° Ou il est détruit avec mise en liberté de carbone.

La présence de méthane et de propane dans les produits de la réaction sont en faveur de cette hypothèse.

Nous avons voulu vérifier si la formation du méthane et du propane se faisait bien à partir de l'éthylène et du radical CH^2 ou seulement après hydrogénation de ces corps, c'est-à-dire à partir de l'éthane. Pour cela nous avons soumis un mélange d'éthane et d'hydrogène en excès à l'action de l'effluve. En opérant à la pression de 20 mm. nous avons bien obtenu une polymérisation de l'éthane, mais jamais une scission de la molécule. La polymérisation a même pu être considérablement réduite (jusqu'à 1,28 0/0) en opérant à très basse pression (0^{mm},01 de Hg) et avec un courant gazeux très rapide. Il semble résulter de là que l'effluve électrique a beaucoup de difficultés à désintégrer la molécule saturée à basse pression et que l'hydrogénation se fait sur le radical $CH^2=$ simple ou fixé sur d'autres radicaux par une seule de ses liaisons. De plus à très basse pression, les carbures saturés paraissent parfaitement stables sous l'effluve électrique.

Influence de la pression.

Pour étudier l'influence de la pression nous nous sommes adressés au mélange théorique éthylène et hydrogène à parties égales, quoique ce mélange présente à la pression de 25 mm. un très faible rendement, l'étude des mélanges plus riches en hydrogène s'étant montrée complètement impossible l'hydrogène traversant presque en totalité la soupape. De plus l'intensité du courant du circuit secondaire n'est pas restée parfaitement stable, et pour pouvoir éliminer cette variable nous avons réduit le rendement en carbure saturé en admettant que ce rendement est une fonction linéaire de l'intensité qui passe dans l'électrode.

Le rendement en carbure saturé augmente régulièrement avec la diminution de la pression. Ce fait peut s'expliquer en admettant que l'agent hydrogénant est l'hydrogène activé ou indirectement un composé activé par ce dernier.

La réaction, à peu près instantanée à la pression de 25 mm., est très lente à se déclancher à la pression de 1/100 de mm. Ainsi à la pression de 25 mm. la vitesse 1 est atteinte dès la première minute, tandis qu'à la pression de 1/100 de mm. il faut au moins 4 heures pour atteindre le même résultat. Or, si nous considérons les quantités de gaz, nous trouvons avec un débit de 800 cm^3./h. dans le premier cas un volume de 14 cm^3 et avec un débit de 3 cm^3./h. dans le deuxième cas un volume de 12 cm^3. L'effluveur pour se mettre en train et pour atteindre un régime stable, semble nécessiter une certaine quantité de gaz et l'ensemble de la réaction semble donc être régie par la loi d'action de masse.

La quantité de carbone qui se trouve à l'état de méthane augmente avec la diminution de la pression. Ainsi à la pression de 1/100 de Hg il ne reste plus que 1,10 0/0 de carbone sous forme

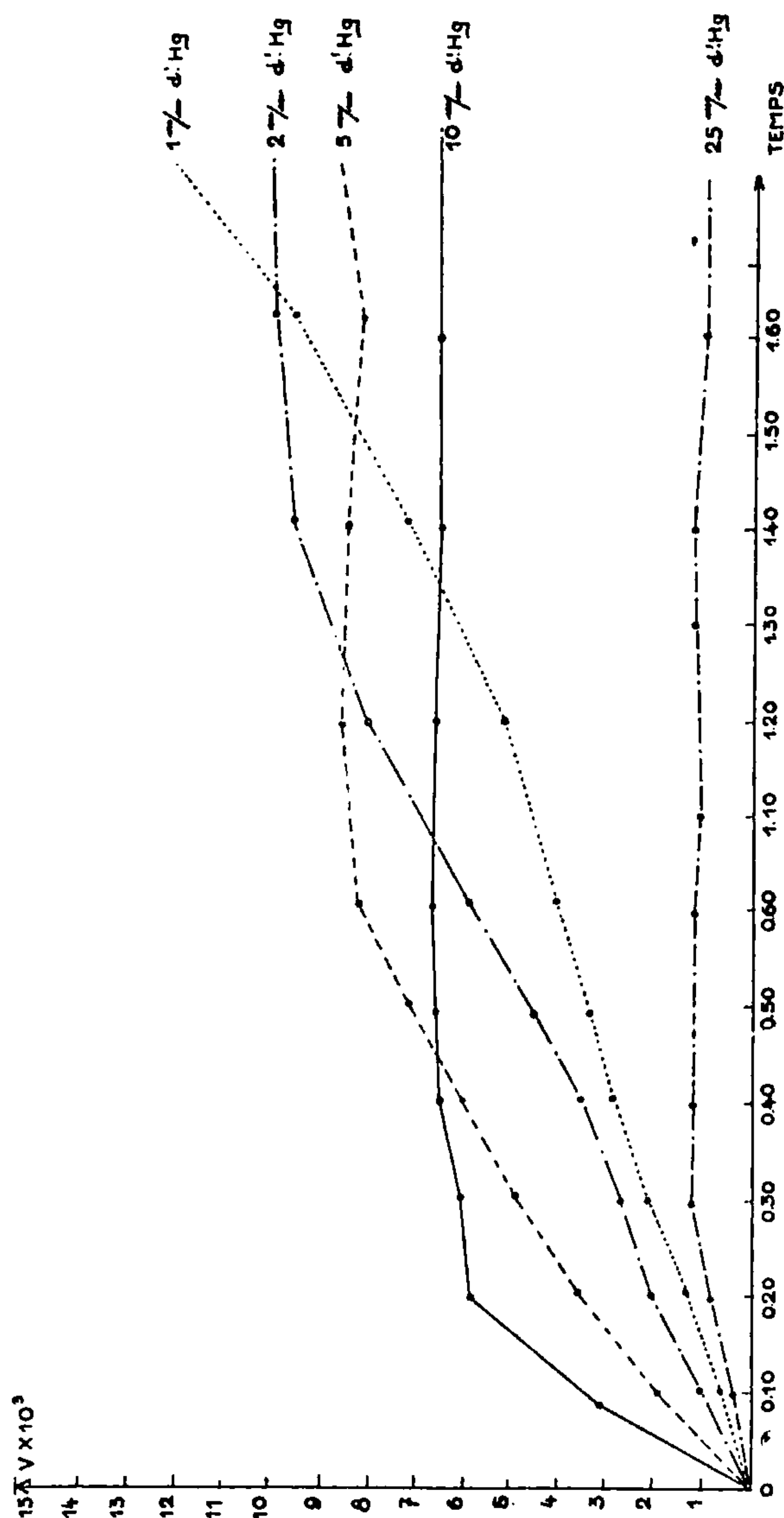


Fig. 7. — Courbes des variations de la vitesse de réaction en fonction de la composition des mélanges.

d'homologues supérieurs. A cette très basse pression les très faibles quantités de gaz ne permettaient plus un dosage régulier des constituants, mais d'après l'oxygène consommé par les combustions, le

Pression	0/0 de C tétravalent se trouvant à l'état de CH^4	C^2H^6	C^2H^4	Vitesse de réaction
23-25 mm. de Hg..........	0,06	0,85	0,27	1,0 10^3
9-10 mm. de Hg...........	2,27	1,07	0,93	6,1 —
5-6 mm. de Hg............	2,42	0,12	0,48	8,2 —
2-3 mm. de Hg............	18,00	4,57		9,7 —
1 mm. de Hg..............	28,08	2,77		9,7 —
3 mm. d'huile de vaseline..	53,10	1,27		9,9 —
1/100 mm. de Hg..........	62,11	1,12		27,0 —
Vide cathodique...........	72,00			42,0 —
— —	70,00			38,0 —

gaz devait être du méthane à peu près pur :

O consom. pour la combustion	O calculé pour méthane
18,224 cm^3	18,037 cm^3
17,221	17,100
9,008	8,643
23,358	23,309

Cette série de faits semble confirmer un point de vue que nous avons déjà indiqué ultérieurement à savoir que l'*hydrogénation directe de l'éthylène ne conduit pas à l'éthane mais au méthane et que ce dernier gaz à basse pression semble être la forme stable des carbures à basse pression à l'effluve électrique.*

2° *Hydrogénation de l'acétylène.*

Si l'action de l'hydrogène sur l'éthylène nous a donné des résultats remarquablement constants et concordants, il n'en a pas été de même avec l'acétylène. Ce dernier gaz, probablement par suite de sa triple liaison, est beaucoup moins stable sous l'effluve et donne très facilement naissance à des produits de polymérisation liquides.

L'hydrogénation s'effectue alors sur l'acétylène et sur ses produits de polymérisation et il en résulte un ensemble de corps très complexes. Nous avons dû nous contenter de séparer dans de tels mélanges les carbures éthyléniques des carbures acéthyléniques et des carbures saturés, sans pouvoir déterminer la répartition du carbone dans chacun de ces groupes.

Influence du mélange (pression 20-25 mm. de Hg).

Composition du mélange 0/0	0/0 de C-C	0/0 de C=C	0/0 de C saturé	Composition de la fraction saturée 0/0		Comp. de la fraction éthylénique 0/0	
				CH^4	homol. sup.	C^2H^4	homol. sup.
11,11 acétylène..	1,225	92,100	0,293	88	12	43	48
	1,017	90,277	0,303	79	21	36	62
	1,322	91,382	0,321	82	13	48	37
25,00 acétylène..	1,078	83,280	1,225	78	18	42	40
	0,925	89,722	1,387	82	15	non dosé	
	2,338	90,700	1,006	73	22	38	55
50,00 acétylène..	0,928	91,270	1,298	68	30	38	60
	1,087	88,955	0,985	63	29	28	59
	1,433	93,222	0,917	74	20	non dosé	
66,66 acétylène.	1,277	91,888	0,428	28	56	28	71
	1,018	79,013	0,397	non dosé		16	80
	1,789	93,233	0,499	non dosé		23	69

Remarques. — Le maximum d'hydrogénation n'a pas été obtenu avec le mélange le pins riche en hydrogène, mais avec nn mélange de 1 p. d'acétylène et de 4 p. d'hydrogène, c'est-à-dire assez voisin du mélange théorique. La réaction est très loin d'être simple, nous avons pu caractériser des carbures acétyléniques jusqu'en C^{10} et des carbures saturés jusqu'en C^8. Il est en outre impossible d'affirmer que le carbure éthylénique est nécessairement la forme de passage entre le carbure acétylénique et le carbure saturé. Cette réaction se fait certainement, mais on peut également concevoir une rupture de la double liaison avec passage direct à l'état de carbure saturé, étant donné que nous avons rencontré du méthane dans les produits d'hydrogénation.

La composition des fractions satarées et éthyléniques que nous donnons est toute relative, mais nous l'indiquons quand même parce qu'il semble s'en dégager le fait que les homologues saturés et éthyléniques augmentent quand le pourcentage en hydrogène du mélange diminue. Ce fait semble logique si l'on considère comme agent de l'hydrogénation l'H actif. Mais dans ces conditions il faut également concevoir le passage à un état particulier des radicaux $-CH^3$, $=CH^2$, $\equiv CH$- restants, sous l'influence de la décharge électrique ou d'un choc de seconde espèce, ce qui leur permet de se polymériser avant ou après hydrogénation partielle ou totale.

Influence du débit.

Nous avons pensé qu'en augmentant le débit de l'appareil il était possible de supprimer partiellement la polymérisation gênante de l'acétylène.

L'appareil précédemment décrit ne permettant pas de faire varier dans de larges limites le débit à moins de modifier chaque fois la soupape capillaire, nous l'avons remplacée complètement d'abord par une vis micrométrique, mais qui donnait des régimes très instables, puis par un détendeur à bille d'ébonite, ce dernier étant directement soudé au verre par le procédé indiqué précédemment. Le montage nécessite l'emploi des deux trompes à vapeur de mercure, de sorte que la totalité des gaz n'a pas pu être prélevée, mais seulement la fraction passant dans la dérivation latérale. Nous donnons ici quelques chiffres obtenus avec le mélange acétylène-hydrogène=1/5 :

Débit en 1 heure	0/0 de C saturé	0/0 de C polymérisé
10,2	0,7	2,0
8,5	0,8	2,0
5,1	0,8	7,0
1,0	0,8	18,0
0,830	0,9	23,0
0,503	0,9	42,0
0,064	0,8	43,0

La polymérisation semble réellement résulter d'un séjour trop prolongé des carbures dans le champ de la décharge électrique. Elle diminue rapidement si le débit de l'appareil augmente, tandis que l'hydrogénation ne semble pas être influencée.

Le faible rendement obtenu dans l'hydrogénation de l'acétylène est uniquement dû à la pression élevée sous laquelle nous avons dû opérer pour avoir des régimes stables. Nous sommes convaincus que si un artifice expérimental permettait d'obtenir à très basse pression un débit suffisamment rapide, l'hydrogénation de l'acétylène dans l'effluve conduirait au méthane avec un rendement voisin de l'unité.

Influence de la pression.

Nous indiquons ci-dessous quelques chiffres faisant ressortir l'influence de la pression sur l'hydrogénation de l'acétylène. Toutes les déterminations ont été effectuées avec le mélange acétylène-hydrogène=1/2.

La diminution de pression favorise donc l'hydrogénation de l'acétylène en permettant des rendements de l'ordre de 50 0/0, calculés à partir de l'acétylène disparu et pour un vide très poussé, les produits de polymérisation disparaissent presque totalement.

Pression	0/0 de C sat.	0/0 de C=C	0/0 C≡C
25 mm. de Hg	0,428	1,277	91,888
	0,397	1,018	79,013
	0,499	1,789	93,293
10 mm. de Hg	2,871	1,206	90,818
	2,184	1,014	79,229
	2,673	1,127	79,011
2 mm. de Hg	15,443	0,273	72,839
	16,283	0,479	70,600
	14,899	0,903	76,295
3 mm. huile de vaseline	28,6	0,4	68,3
d = 0,885	26,3	0,2	78,2
	26,8	0,3	67,8
Vide cathodique	42,4	0,1	51,6
	45,1	0,1	49,2
	41,0	0,1	49,6

3° *Conclusions.*

L'étude de l'action de l'effluve sur les carbures seuls ou en présence d'hydrogène a donné naissance à des résultats souvent contradictoires. Les effets observés, groupés par réactions, sont les suivants :

1° Polymérisation et condensation ;
2° Dissociation ;
3° Hydrogénation.

Polymérisation. — Ce fait est constant et il a été observé depuis Berthelot (18) par beaucoup d'autres auteurs.

Demjanow et Pryanischkow (19) obtiennent des carbures liquides à partir de l'éthylène.

Yovitschitsch (20) condense l'éthylène, l'acétylène et le benzène, et obtient des corps liquides et solides.

Lind et Glochler (21) trouvent dans les produits de l'action de l'effluve sur l'éthane, du propane, du butane et du pentane.

Fischer et Peters (22) soumettent du gaz d'éclairage à la décharge et observent une condensation.

Mignonac et Vanier de St-Aunay transforment l'acétylène en un trimère (23).

Dissociation. — La dissociation des carbures avec mise en liberté d'hydrogène a été observée par Fischer et Peters (24) (simultanément avec des réactions de condensation) : le méthane donnerait ainsi naissance à de l'acétylène et à de l'hydrogène. Les auteurs

opèrent par décharge directe et non à travers une paroi de verre.

Lind et Giochler (25) signalent la rupture de l'éthane pour donner naissance à du méthane et à de l'hydrogène (simultanément avec des réactions de polymérisation).

Jakosky (26) réussit le cracking du pétrole sans intervention de chaleur.

Hydrogénation. — L'hydrogénation des carbures a été essayée par Hemptinne (27) sur des graisses et les huiles non saturées (huile de foie de morue).

Wartenberg et Schultze ont fait réagir de l'hydrogène atomique sur les carbures et constaté que l'éthylène s'hydrogène plus facilement que l'acétylène (28).

Taylor et Hill ont observé une hydrogénation ou une déshydrogénatiou suivant les concentrations relatives de carbure et d'hydrogène employées (29).

Bonhoffer et Harteck (30) n'ont pas réussi la condensation des carbures en présence de l'hydrogène actif.

Enfin dans le présent travail nous avons observé toutes les trois réactions indiquées avec prédominance de l'une ou l'autre suivant les conditions expérimentales. Il reste donc à trouver une explication rationnelle suffisante pour l'existence simultanée de ces phénomènes.

La polymérisation des carbures à une ou deux doubles liaisons se conçoit facilement en admettant que la décharge électrique active certaines molécules qui réagissent alors facilement sur d'autres molécules restées inertes (31). Le carbure ainsi formé peut réagir à son tour sur une nouvelle molécule activée ou peut être activé à son tour. Cette réaction nécessite l'intervention d'une quantité d'énergie relativement faible pour l'activation du carbure, qui probablement est partiellement ou totalement utilisée pour la rupture de la double liaison du carbure sur lequel se fixe la molécule activée. La polymérisation des carbures saturés n'est possible qu'après déshydrogénation.

Si on considère d'autre part les chaleurs de combustion de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène, du carbone (32) et de l'hydrogène (33), et la chaleur de formation de ces corps à partir du méthane on arrive à cette conclusion qu'une dissociation du méthane en carbone et en hydrogène nécessite beaucoup moins d'énergie qu'une déshydrogénation partielle en éthylène ou en acétylène. Il y a dans ce fait, à notre avis, l'explication de l'importante décomposition avec mise en liberté de carbone que nous avons constamment observée. Fischer en travaillant également à basse pression avait obtenu une transformation presque quantitative en acétylène, mais cet auteur produisait directement la décharge dans les carbures raréfiés, ce qui permettait l'intervention de quantités d'énergie beaucoup plus considérables.

La dissociation du méthane en carbures non saturés ou en carbone et en hydrogène est donc une réaction très complexe qui conduit en premier lieu à des radicaux libres et à des atomes d'hydrogène ; le sort ultérieur de ces éléments dépend essentielle-

meut des conditions expérimentales, et il est certain que l'énergie de dissociation des atomes d'hydrogène peut être utilisée au cours des transformations suivantes.

L'hydrogénation est probablement une réaction de l'hydrogène actif. Peut-être le carbure lui-même subit-il une activation et des expériences seraient à faire dans cette voie en faisant arriver l'hydrogène à la sortie seulement d'une électrode dans laquelle aurait séjourné le carbure seul.

Mais il intervient certainement aussi dans cette hydrogénation, ainsi que l'a signalé Bonhoffer, les atomes d'hydrogène mis en liberté dans la dissociation électrique des carbures dont la chaleur de formation est très élevée (34), de l'ordre de 100000 calories.

Index bibliographique.

(1) Brinner, *Journ. Chim. Phys.*, 1914, t. **12,** p. 109.
(2) Thomson J. J., *Leitungsersheinungen in Gazen Leizig*, 1917.
(3) Bloch L., *Ionisation et résonnance des gaz et vapeurs*, Paris, 1926.
(4) Wood et Langmuir, *Journ. Am. chem. Soc.*, t. **34,** p. 860.
(5) Wendt et Landauer, *Journ. Am. chem. Soc.*, t. **42,** p. 930.
(6) Langmuir-Wood, *Journ. Am. chem. Soc* , t. **34,** p. 860.
(7) Wood R. W., *Phil. Mag.*, 1921, t. **42,** p. 729.
(8) Venkataramaiah Y., *Chem. News*, t. **126,** p. 215.
(9) Van der Wijk, *Thèse faculté des sciences de Genève*, 1927.
(10) Berthelot, *Traité de l'analyse des gaz*, Paris, 1906.
(11) Mignonac et Vanier de St-Aunay, *C. R.*, 1929, p. 959.
(12) Bunte et Erlenmeyer A., t. **168,** p. 64.
(13) Lebeau, *C. R.*, t. **140,** 1905, p. 1042.
(14) Jungfleisch E., *Manipulations de chimie*, Paris, 1886, p. 269-767.
(15) Christianson J., *Am. chem Soc.*, 1925, t. **47**, p. 109.
(16) Lebeau et Damiens, *Contribution à l'étude des carbures des terres rares du groupe cérique*, Paris, 1913.
(17) Lebeau et Damiens, *C. R.*, 1913, t. **156,** p. 557.
(18) Berthelot, *Traité*, p. 142.
(19) Demjanow N. et Pyranisvhnikow N., *Journ. Russ. Physik. Chem. Gesellschaft*, 1926, t. **73**, p. 462.
(20) Yovitshitsch, *Bull. Ac. Roy. Belg. classe sciences*, t. **10,** p. 465; *C.* 1915, p. 1473.
(21) Lindt S. C. et Glockler G., *Trans. Am. Electroch. Soc.*, t. **25,** p. 39.
(22) Fischer et Peters, *Physik. Chemie*, t. **141,** p. 180.
(23) Mignonac et Vanier de St-Aunay, *C. R.*, t. **29,** p. 959.
(24) Fischer et Peters, *loc. cit.*
(25) Lindt et Glockler, *loc. cit.*
(26) Jakosky J. J., *Journ. Franklin Institut*, t. **203,** p. 467.
(27) Hemptinne A.,. *Bull. Ac. Roy. Belgique classe des sciences*, 1919, p. 161-177.
(28) Schultze (Gr.) et Wartenberg H.; *Physik Chemie*, 1929, p. 169.

(29) TAYLOR et HILL, *Physik. Chemie*, t. **2**, 1929, p. 449-450.
(30) BONHOFFER et HARTECK, *Physik. Chemie*, 1928, t. **139**, p. 64.
(31) MIGNONAC et VANIER DE ST-AUNAY, *loc. cit.*
(32) BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. Chim. Phys.*, 1893, t. **30**, p. 547.
(33) ROTH, *Z. Electroch*, 1920, t. **26**, p. 290.
(34) BONHOFFER, *F. Erg. d. exakt. naturw.*, 1927, t. **6**, p. 202.

N° 64. — Réalisation d'une pile Evans et protection par effet-tampon; par E. HERZOG et G. CHAUDRON.

(10.3.1931.)

Nous avons signalé, dans une communication récente (1), divers modes de protection du fer contre l'action de l'oxygène dans les solutions salines voisines de la neutralité, par polarisation des piles à différences de concentration en oxygène (piles Evans).

Nous avons réalisé la pile Evans de la manière suivante :

1° Electrolyte ClNa $n/2$ ou ClAm $n/1$;

2° Cathode horizontale, la surface supérieure fonctionnant comme électrode à oxygène, surface inférieure isolée du contact de la solution par un enduit convenable et inattaquée (diamètre 15-12 mm.).

3° Diaphragme empêchant la diffusion du compartiment cathodique dans le compartiment anodique.

4° Anode verticale fonctionnant comme électrode de dissolution (surface 10×5 mm.).

Le potentiel de ces piles monte lentement et se fixe vers 0,4-0,43 v., il est indépendant de la pression d'oxygène. Au contraire, le débit est fonction de la concentration du dépolarisant, c'est-à-dire de la pression d'oxygène qui est le facteur principal réglant le débit de ces piles.

Le débit était pour le dispositif décrit :

à 1 at. d'air..............	de 1/4	milliampère
1 at. d'oxygène.........	de 3/4	—
2 at. d'oxygène.........	de 1,5-2	—
25 at. d'oxygène.........	de 5-6	—

Le fonctionnement de cette pile est lié à la formation d'un compartiment basique autour de la cathode et d'un compartiment légèrement acide autour de l'anode. La pile entièrement constituée est représentée par la chaîne suivante :

Fer (NaOH) aéré-Fer (Cl^2Fe ou SO^4Fe) non aéré.

L'addition de corps tampons empêchant la formation des compartiments, c'est-à-dire les différences de p_H entre les deux électrodes de la pile, polarise les piles Evans; la différence de potentiel n'est alors qu'infime, de quelques millivolts, et le débit est très faible.

(1) Sur la protection des métaux par effet tampon. (*Bulletin de la Société chimique*, décembre 1930.)

Par contre, la pile Fe-C n'est pas polarisée par les corps tampons. Le tableau ci-dessous résume les actions des divers corps tampons sur la pile Evans et sur la pile Fe-C.

Corps polarisant et protecteur	Effet de polarisation	
	Pile Evans Effet Tampon	Pile Fe-C Effet de pellicule anodique protectrice
Borate de sodium $p_H = 7$.....	+	—
Phosphate de sodium $p_H = 7$.	+	+
Arséniate de sodium $p_H = 7$..	+	+
Bicarbonate de sodium $p_H = 6$.	+	—
Tartrate de sodium $p_H = 4$...	+	—
Citrate de sodium id.	+	—
Oxalate de sodium id.	+	—
Acétate de sodium id.	+	—
Phtalate de sodium id.	+	—
Glycocollate de sodium id.	+	—

Un corps peut protéger par plusieurs effets :

Par exemple les phosphates et arséniates alcalins protègent par effet de pellicule anodique et par effet tampon ; ils polarisent la pile Evans et la pile Fe-C.

La concentration du corps-tampon nécessaire pour la protection dépend de la quantité d'oxygène arrivant à la cathode ; quand l'action tamponnante du corps protecteur ne s'exerce plus, la pile Evans se forme de nouveau (2).

Nous poursuivons ces travaux sur la protection du fer et en particulier nous étudions les moyens d'empêcher l'action dépolarisante de l'oxygène ou de l'eau oxygénée à la cathode (3).

N° 65. — Sur le sulfure de cérium pur; par M. PICON.

(12.3.1931.)

Le sullure de cérium trivalent S^3Ce^2 a déjà été préparé par de nombreuses méthodes utilisant l'action de l'acide sulfhydrique sur

(2) Après disparition de l'effet tampon la pile Evans se reforme, puis, elle peut être polarisée par formation de pellicules à l'anode et à la cathode ; les citrates, tartrates et oxalates produisent ce double effet. Les phosphates et arséniates en solution acide donnent lieu à ce dernier effet seulement.

(3) La pile Evans permet l'étude de la protection du fer par de faibles additions métalliques, ce travail fera l'objet d'une prochaine publication.

différents composés du cérium ; oxyde, sulfate, carbonate ou chlorure (Mosander, Lange, Friedrichs et Schmidt, Hildebrand et Norton, Didier) (1).

A partir dn sulfate, Mutbmann et Stutzel (2) ont obtenu un sulfure qu'ils décrivent comme un corps brun noir, infusible, de densité égale à 5,02, spontanément inflammable à l'air s'il est finement pulvérisé et décomposé par l'eau bouillante. Sterba (1) a montré ultérieurement que ce sulfure était rouge pourpre, stable à l'air, et que, pour l'obtenir, on devait traiter de l'oxyde cérique par l'acide sulfhydrique pendant 5 heures au rouge vif.

Blltz (3) aurait, en outre, préparé entre 580 et 600° un sulfure S^2Ce par action de l'acide sulfhydrique sur le sulfate de cérium trivalent; d'autre part le composé S^3Ce^2 se formerait entre 750 et 800°. Ce dernier corps rougeâtre, cristallin, fondrait dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré entre 1400 et 1500°, mais en se décomposant au contact de la porcelaine des nacelles.

En effectuant de nouveaux essais de préparation des sulfures de cérium nous avons vérifié les résultats de Sterba montrant que le sulfure S^3Ce^2 ne s'obtenait qu'à très haute température au moyen de l'oxyde cérique et de l'acide sulfhydrique.

En partant du sulfate nous n'avons jamais pu reproduire de sulfure pur, soit entre 575 et 600°, soit entre 725 et 800° en suivant les indications de Biltz. Nous avons toujours isolé des composés contenant, dans le premier cas, 7 à 9 0/0 d'oxygène et 2 à 3 0/0 dans le second.

En partant de l'oxyde, et même à 1000°, il reste encore près de 2 0/0 d'oxygène; par contre, à 1550°, l'on obtient un sulfure rigoureusement pur à condition de ne pas utiliser des nacelles de porcelaine comme le faisait Sterba mais des nacelles de graphite. On commence par chauffer dans le courant de gaz sulfhydrique entre 1000 et 1200° pendant 1 heure, ce qui élimine la presque totalité de l'oxygène et permet d'évacuer l'eau produite dans la réaction. Le corps reste pulvérisé. On porte ensuite pendant 30 minutes à 1550-1600°, toujours dans le courant gazeux, pour chasser les dernières portions d'oxygène.

Ces opérations s'effectuent dans un four électrique étanche aux gaz aux hautes températures et chauffé par une résistance constituée par un tube de graphite horizontal. Le corps de l'appareil est formé d'un cylindre de terre poreuse bakelisé à l'intérieur et à l'extérieur ou mieux par un manchon en cuivre à double paroi refroidi par un courant d'eau de 19 cm. de diamètre intérieur, 23 cm. de diamètre extérieur et 30 cm. de longueur. Au centre du four se trouve le tube de chauffe en graphite tourné de 3 cm. de diamètre extérieur, 2 mm. d'épaisseur et 27 cm. de longueur. Il est emboîté à chaque extrémité sur 20 mm. par un large contact de graphite tourné de 7 cm. de diamètre extérieur et 9 cm. de longueur. Un manchon en cuivre refroidi intérieurement par un courant d'eau, et de mêmes

(1) Sterba, *Ann. chim. Phys.* (8), t. **2**, p. 193. 1904.
(2) Muthmann et Stützel, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3413.
(3) Biltz, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3341.

dimensions que ce contact, lui fait suite. Des deux côtés du four ces deux pièces sont entourées par un manchon cylindrique en cuivre de 13 cm. de longueur et 120 mm. de diamètre extérieur, refroidi par un courant d'eau. Il est, en outre, muni de larges plaques de cuivre sur lesquelles on fixe les câbles d'arrivée ou de sortie du courant. Ce dernier manchon recouvre le contact sur toute sa longueur et le premier manchon de cuivre sur deux centimètres seulement.

Enfin, des plaques de graphite de 3 cm. d'épaisseur obturent complètement les deux faces d'entrée et de sortie du four. Avant d'effectuer la fermeture de ces deux faces, on bourre l'intérieur avec du noir de fumée.

Du côté de l'entrée on fixe comme ajutage un large cylindre en verre Pyrex ayant 30 mm. de diamètre, 14 cm. de longueur et dont le fond formé d'une plaque parfaitement dressée permet d'effectuer les visées pour la détermination de la température. Un tube latéral soudé à ce cylindre près du fond met le four en communication avec le générateur d'acide sulfhydrique et ses sécheurs. A la sortie du four, des tubes de verre fixés à l'autre raccord de graphite, conduisent les gaz dans des flacons de garde puis des absorbeurs. Tous les joints entre les diverses pièces sont rendus étanches par de la bakélite partiellement polymérisée, fortement formolée et ramollie vers 120°. Après une ou deux chauffes, ces joints durcissent parfaitement et sont absolument étanches, les parois du four ne dépassent jamais la température de 60°.

L'appareil ainsi construit est maintenu entre les chauffes sous pression d'hydrogène afin d'éviter toule introduction d'air. Pendant les chauffes le noir de fumée dégage des gaz; ceux-ci, après la deuxième opération, sont parfaitement secs; en outre, la construction du four montre qu'ils sont évacués à la sortie du tube de chauffe sans passer en quantité appréciable dans ce tube. Pour atteindre 1500° on utilise 350 ampères et 3^{volts},5; il faut 600 ampères et 6,5 volts pour 2500°.

Le sulfure de cérium pur est un solide rouge cinabre, à aspect fondu, mais il n'est pas cristallisé. Au microscope, sur de petits fragments, on peut très nettement voir des lamelles homogènes, colorées en rouge groseille ayant l'aspect vitreux avec fentes ou cassures concentriques et courbes ou rayonnantes. De même, le microscope polarisant ne décèle pas l'existence d'une forme cristalline. Sur une section polie on observe une structure cellulaire sous forme d'hexagones réguliers.

L'analyse a été effectuée en oxydant le sulfure au moyen d'un grand excès de brome en présence d'eau et de quelques cm^3 d'acide chlorhydrique. On sépare ensuite le cérium et le sulfate par le carbonate d'ammonium. Après avoir chassé l'excès d'alcali par une douce ébullition, on filtre l'oxyde de cérium précipité. Comme celui-ci contient du sulfate, on le redissout dans l'acide chlorhydrique dilué puis on le précipite à nouveau par le carbonate d'ammonium. Cette purification est effectuée encore une autre fois. On pèse enfin l'oxyde de cérium sous forme d'oxyde O^2Ce après

calcination d'une heure au moufle. Dans les liqueurs, on dose le soufre sous forme de sulfate de baryum.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Trouvé			Théorie pour S^3Ce^2
Soufre........	25,43	25,55	25,60	25,49
Cérium.......	74,91	74,78	74,63	74,51
	100,34	100,33	100,23	100,00

La densité à 0° du produit finement pulvérisé prise dans le tétrachlorure de carbone est $d_0^0 = 5,184$.

L'action de la chaleur dans le vide a été effectuée avec le four à résistance de carbone que nous avons décrit en collaboration avec M. Lebeau (4), et qui permet d'atteindre 2300° dans un vide voisin du millième de mm. de mercure.

Lors de la préparation en présence d'acide sulfhydrique, on observe que le corps obtenu à 1550° a été nettement fondu. Il n'en est plus de même si la chauffe du sulfure déjà formé s'effectue dans le vide et, comme dans le premier cas, dans une nacelle de graphite. Le composé s'agglomère légèrement dès 1350° ; mais, même à 2000°, la fusion ne s'effectue pas nettement. Le produit reste parfaitement stable, son poids ne varie pas, sa teneur en soufre reste la même. La fusion observée par Biltz vers 1500° ainsi, du reste, que le prouvent les résultats analytiques de cet auteur, ne correspond donc qu'à une attaque par les silicates de la nacelle en porcelaine.

A 2200°, par contre, le sulfure est très nettement fondu, il passe par dessus les bords de la nacelle de graphite. Le résidu contient toujours une quantité de soufre très voisine de la théorie ; cependant, il se forme des traces de carbure car le sulfure traité par de l'acide chlorhydrique fournit de l'hydrogène sulfuré contenant des traces de carbures d'hydrogène saturés et non saturés. On observe, en outre, un commencement de volatilisation, mais à l'état de traces seulement. Après une heure à 2200°, la perte de poids est faible, inférieure à 4 0/0.

A 2300°, la décomposition devient rapide ; la diminution de poids atteint 25 0/0 après une heure. Le produit restant dans la nacelle n'est carburé qu'en proportion absolument infime, il contient un excès de cérium par rapport au soufre, soit 79,19 0/0 de métal et 20,20 0/0 seulement de soufre (total = 99,39 0/0). Il n'y a même que 15 0/0 de soufre dans les portions en contact direct avec le graphite. Le sulfure de cérium distille aussi partiellement car on retrouve ce composé sur les parois du four en pyrex et aux extrémités du tube de chauffe en graphite.

Nous avons également constaté que, dans un tube de porcelaine chauffé progressivement depuis la température ordinaire jusqu'à 1000°, l'hydrogène et l'azote sont sans action. A 2400°, dans

(4) LEBEAU et PICON, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1151.

l'hydrogène, la volatilisation est lente et l'attaque nulle ; le produit dissout seulement un peu de graphite, moins de 4 0/0.

Le chlore sec exempt d'air ne réagit qu'à partir de 250°. Après une demi-heure à 275°, la transformation du produit est totale, il ne reste plus dans la nacelle que du chlorure céreux anhydre.

Le brome, en présence d'air sec, oxyde ce sulfure dès la température ordinaire mais lentement; l'action paraît cependant complète après 8 jours de contact. En présence d'eau, la réaction est beaucoup plus rapide; elle est totale en quelques heures, et, même en moins d'une heure, si l'on ajoute au brome une petite quantité d'hydracide. Si le sulfure contient de l'oxygène il ne se forme pas de sulfate basique. Nous n'avons jamais, au cours de ces recherches, constaté la formation de ce dernier corps.

Sterba a indiqué qu'en présence d'air, la chaleur fournissait de l'anhydride sulfureux et du soufre. Nous n'avons pas obtenu des résultats analogues.

En opérant avec de l'oxygène, nous avons constaté la formation de traces de sulfate céreux dès 400°. A 500°, la quantité de ce sel atteint 11 à 12 0/0, après 3 heures, puis la réaction ne se poursuit plus que très lentement. A 600°, la transformation reste encore incomplète; après 3 heures, elle est de 60 0/0 environ et les 2/3 du sulfate préalablement formé ont été dissociés en produisant de l'anhydride sulfureux, de l'anhydride sulfurique et de l'oxyde cérique. En 2 heures, à 700°, l'oxydation est complète, mais l'oxyde cérique contient encore 20 0/0 de sulfate. Il se forme donc préalablement du sulfate céreux qui se décompose ultérieurement. Cette dernière transformation est normale puisqu'on peut l'observer nettement à partir de 600° avec du sulfate céreux.

Enfin, à l'air, donc en présence d'une petite quantité de vapeur d'eau, on peut constater une décomposition complète du sulfure par 14 jours de chauffe à 500-525°. L'oxydation en sulfate céreux est totale mais 53 0/0 seulement de ce sel restent inaltérés pendant que 47 0/0 se dédoublent en anhydride sulfureux, anhydride sulfurique et oxyde cérique.

Le sulfure de cérium chauffé en présence de vapeur de soufre et en opérant dans une atmosphère d'hydrogène sec ne fournit pas de polysulfure à 400°, à 600° ou entre 850 et 950°.

L'eau froide attaque le sulfure de cérium, toutefois cette action est excessivement lente, elle n'est pas visible après 24 heures. Le produit commence à perdre son éclat rouge après 3 jours. Après plusieurs mois, toute la masse du sulfure, bien qu'encore compacte, a changé de teinte et s'est légèrement transformée avec perte de soufre et formation d'hydrogène sulfuré.

Sous l'action de l'eau bouillante le produit ne commence à s'altérer qu'après quelques heures mais, au début, uniquement en surface et dans une proportion insignifiante.

L'action rapide de l'eau ne s'effectue que vers 300°. Il se produit de l'acide sulfhydrique et de l'oxyde céreux. Toutefois, il est nécessaire de chauffer pendant 6 heures à 400° pour que la réaction soit complète et, à cette température, une petite quantité de sulfate prend naissance en même temps que de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique sec ne réagit qu'entre 300 et 400°. La transformation est lente au-dessous de 600° et, même à cette température, après 4 heures, elle n'atteint que la proportion de 85 0/0. Il se forme du chlorure de cérium soluble dans l'eau et de l'acide sulfhydrique. En présence d'eau l'attaque est très rapide à froid.

L'anhydride sulfureux ne commence à réagir que vers 600°. Il se produit du sulfate partiellement dissocié en oxyde cérique et une importante quantité de soufre due à la réduction de l'anhydride sulfureux. Après 3 heures de chauffe à 700°, la réaction est à peu près intégrale, le résidu étant constitué par de l'oxyde cérique.

L'acide sulfurique concentré à froid ne réagit que très lentement et superficiellement même après plusieurs mois. A chaud, l'attaque fournit rapidement de l'anhydride sulfureux, du soufre et du sulfate. L'acide dilué à 1/10 dissout instantanément le sulfure en donnant du sulfate cereux soluble et avec formation d'hydrogène sulfuré.

L'ammoniac gazeux est sans action, même à la température de 1000° et pendant un temps de 2 heures, la chauffe étant effectuée dans une nacelle de quartz.

L'acide azotique concentré attaque instantanément le sulfure. Il dissout le cérium sous forme de nitrate et l'on obtient du soufre, des oxydes d'azote, en particulier du peroxyde. Il ne se forme pas de sulfate. Avec l'acide dilué la réaction est instantanée et produit de l'acide sulfhydrique mais aussi une précipitation de soufre.

L'oxyde de carbone est sans action, même à 1000°; aussi nous n'avons pu reproduire le composé oxygéné jaune d'or SO^2Ce^2 signalé par Sterba dans l'étude de l'action de l'oxyde de carbone sur le sulfure de cérium.

L'anhydride carbonique réagit à partir de 700°. Nous avons effectué des recherches quantitatives à 800°, température à laquelle le phénomène est un peu plus rapide. Nous avons fait passer de l'anhydride carbonique parfaitement sec sur le sulfure préalablement privé d'air par l'action du vide de la trompe à mercure. Dans ces conditions, il ne se produit pas d'anhydride sulfureux ; tout le soufre se sépare sous forme élémentaire et distille. Le cérium passe à l'état d'oxyde cérique. Enfin, l'anhydride carbonique qui réalise l'oxydation fournit de l'oxyde de carbone. La réaction peut être formulée de la façon suivante :



$$S^3Ce^2 + 4\,CO^2 = 3\,S + 4\,CO + 2\,CeO^2.$$

Ainsi, dans une expérience effectuée avec $0^{gr},3792$ de sulfure, la quantité d'oxyde de carbone formé doit être de $89^{cc},8$. Nous avons retrouvé $86^{cc},45$, les volumes gazeux étant réduits à 0° et 760 mm.

L'action des métaux a été réalisée avec un four à tube de porcelaine mais dans une nacelle de graphite. On a chauffé le sulfure en présence du métal en atmosphère d'hydrogène puis dans le vide. L'antimoine, le bismuth, le magnésium, même à 1000°, ne réagissent pas.

Dans le vide à 1000° le chlorure de sodium ainsi que le cyanure de potassium, dans des nacelles de graphite, sont sans action.

Enfin, nous avons constaté que les sulfures de plomb, d'antimoine, de bismuth, après fusion, ne forment pas de sels doubles avec le sulfure de cérium. Le mélange de sulfure a été d'abord chauffé à 1000° dans un courant d'acide sulfhydrique pour effectuer une fusion, puis on a éliminé les sulfures de plomb, d'antimoine, de bismuth par chauffe dans le vide à des températures respectives de 600-500 et 750°. Après ces distillations, on retrouve le sulfure de cérium non attaqué et ne s'étant pas dissous au contact des autres sulfures.

Les oxydants tels que l'eau oxygénée ou le permanganate de potassium en solution aqueuse à froid ou à la température du bain-marie fournissent du sulfate. Avec le second composé, la transformation produit de l'oxyde de manganèse qui empêche une attaque complète du sulfure. Avec l'eau oxygénée, il ne se forme pas de peroxyde stable après dessiccation dans le vide, mais il reste un résidu d'oxyde cérique contenant une petite quantité d'anhydride carbonique que l'on peut déceler par son dégagement lors de la chauffe du produit dans le vide.

En résumé, le sulfure de cérium pur doit être préparé à une température voisine de 1550° dans une nacelle de graphite par action de l'acide sulfhydrique sur l'oxyde cérique. Ce composé résiste remarquablement à l'action de la chaleur; il ne fond qu'au-dessus de 2000° et ne commence à se volatiliser qu'à 2200° dans un vide voisin du millième de mm. Il résiste également à l'action des métaux et des sels non oxygénés. L'anhydride carbonique fournit une oxydation assez spéciale à 700°. Le cérium se transforme en oxyde cérique, le soufre s'élimine en nature tandis que l'anhydride carbonique passe à l'état d'oxyde de carbone.

N° 66. — Déshydratation par la chaleur du phényl-1-dibenzyl-2.2-glycol dextrogyre (2-phényl-2-oxy-1.1-dibenzyl-éthanol); par Alex Mc KENZIE et Evelyn Reid Lindsay GOW.

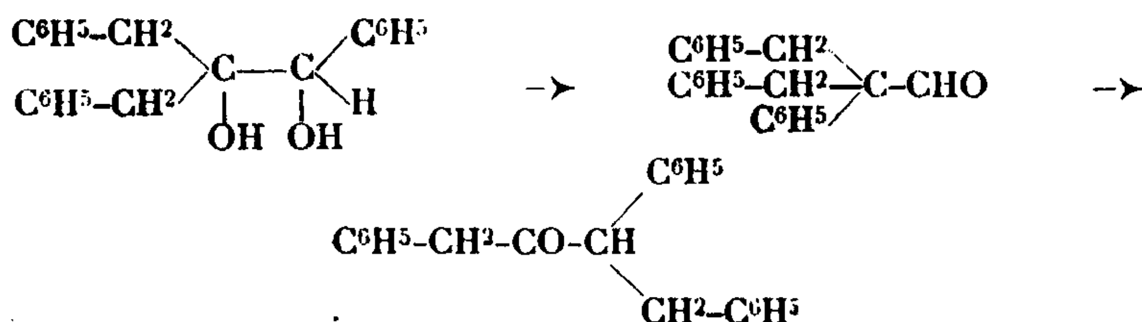
(13.3.1931.)

La déshydratation du dibenzylglycol optiquement *inactif* avec formation de (*r*) diphényl-1.3-benzyl-1-acétone fut réalisée tout d'abord par Orékhoff (1) au moyen de l'acide sulfurique concentré. Roger et Mc Kenzie (2) ont ultérieurement déshydraté par l'acide sulfurique dilué la forme *dextrogyre* de ce glycol et obtenu, d'une part, du 2-benzyl-1-phényl-indène, d'autre part, un mélange de (*r*) et de (+) diphényl-1.3-benzyl-1-acétone, dont ils ont pu séparer à l'état de pureté la cétone dextrogyre caractérisée par son point de fusion 77-78° et son pouvoir rotatoire élevé $[\alpha]_{5461} = + 355°$ (dans le benzène). Cette formation d'une cétone optiquement active est un excellent exemple de l'utilité de l'emploi du polarimètre pour élucider le mécanisme de certaines réactions. De plus, on peut y

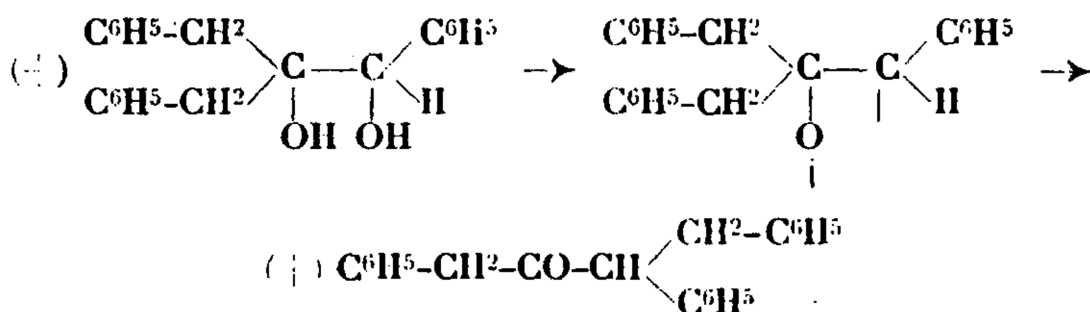
(1) *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), 1919, t. **25**, p. 111.
(2) *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 272.

trouver une preuve délluitive contre l'application systématique de l'hypothèse de Daniloff et V. Danilova (3) pour interpréter le mécanisme de la déshydratation de certains glycols avec formation intermédiaire d'une aldéhyde s'isomérisant aussitôt en cétone.

Comme le montrent les schémas ci-dessous appliqués au cas du phényldibenzylglycol,



il est clair que si la réaction de déshydratation du (+) phényldibenzylglycol s'était effectuée de cette manière, la cétone obtenue n'aurait pas pu être optiquement active puisque la dibenzylphénylacétaldéhyde formée intermédiairement ne possède pas de carbone asymétrique. Il convient d'ajouter que cette formation de cétone dextrogyre est en faveur de la conception de M. Tiffeneau sur la transposition semipinacolique; c'est d'accord avec cette conception que Roger et Mc Kenzie adoptèrent la formule suivante dans laquelle on admet une phase intermédiaire comportant un ion carbonium optiquement actif (4) :

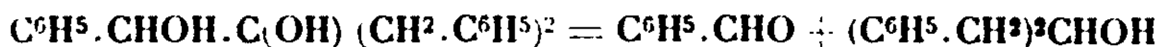


Une autre preuve en faveur du mécanisme proposé par M. Tiffeneau pour la déshydratation semipinacolique a été donnée antérieurement dans le cas de la déshydratation par l'acide sulfurique dilué d'un autre glycol optiquement actif (5), le 2-α-naphtyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-éthanol lévogyre qui fournit la benzyl-α-naphtyl-phénylacétone (diphényl-1.4-naphtyl-2-butanone-3).

Comme les réactifs déshydratants employés dans ces réactions racémisent parfois plus ou moins partiellement le produit cétonique formé, il semblait intéressant d'étudier la déshydratation des glycols par la chaleur seule. Malheureusement dans certains cas cette déshydratation par la chaleur s'effectue dans un tout autre sens.

(3) *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1055.
(4) Cf. Mc Kenzie, Roger et Wills, *Journ. chem. Soc.*, 1926; 779 etc.
(5) Mc Kenzie et Dennler, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 220.

C'est ainsi que M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy (6) qui ont étudié la déshydratation du 2-phényl-2-hydroxy-1.1-dibenzyl-éthanol racémique (i) réalisée par chauffage à l'ébullition sous la *pression ordinaire*, ont constaté la formation de benzaldéhyde; le processus de la décomposition fut représenté par les auteurs de la façon suivante :



$$C^6H^5.CHOH.C(OH)(CH^2.C^6H^5)^2 = C^6H^5.CHO + (C^6H^5.CH^2)^2CHOH$$

Depuis lors M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy, dans une communication privée, nous ont informés que, par distillation effectuée non plus à la pression ordinaire, mais sous une pression réduite de 400 mm. de Hg, le (*r*) *dibenzylphénylglycol* subit en partie une déshydratation différente avec formation de (*r*) diphényl-1.3-benzyl-1-acétone, c'est-à-dire suivant la transposition semipinacolique typique formulée ci-dessus.

Il était en conséquence intéressant d'étudier l'action de la chaleur sur le glycol optiquement actif et d'observer si, dans ce cas, il se formait la cétone correspondante optiquement active.

Dans nos essais, nous avons constaté que la déshydratation par la chaleur des deux glycols, le racémique et le dextrogyre, effectuée sous une pression d'environ 350 à 400 mm. conduit bien, comme nous l'ont signalé M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy, à la diphényl-2.3-benzylacétone, mais la réaction nous a paru présenter certaines irrégularités qui seront relatées plus loin. A partir du (+) glycol, nous avons pu prouver qu'un des produits de décomposition est la diphényl-1.3-benzyl-1-acétone racémique, mais nous n'avons pas trouvé de preuve précise de la formation intermédiaire de la cétone optiquement active. Il est toutefois possible que celle-ci se soit formée initialement, car nous avons pu constater que la cétone dextrogyre pure, préparée antérieurement par une autre méthode, se racémise quand elle est distillée lentement sous une pression de 340-400 mm.

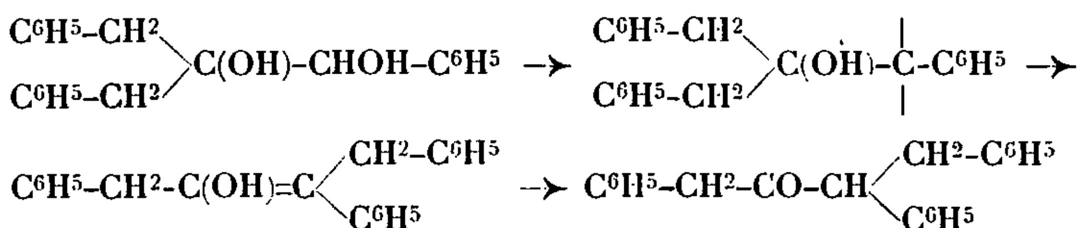
Ainsi cette réaction de déshydratation par la chaleur ne nous permet pas de conclure d'une façon absolument rigoureuse que la perte d'eau s'est produite comme dans la transposition semipinacolique par départ de l'oxhydryle de la fonction alcool secondaire. Mais d'autre part, cette formation d'une cétone racémique n'exclut point une telle transposition puisque la cétone ainsi formée aurait pu être active et se racémiser au cours de la réaction, comme le fait la cétone pure.

Dans ces conditions, nous sommes fondés à conclure, par analogie avec ce qui se passe pour la déshydratation du même glycol par l'acide sulfurique dilué, que la déshydratation par la chaleur s'effectue bien suivant le type semipinacolique.

Sans doute on pourrait envisager qu'il s'est produit une transposition cétoaldéhydique de Daniloff bien que celle-ci soit rendue peu probable par tout ce que nous apprend l'action des acides dilués, ou encore une réaction d'un type spécial avec déshydra-

(6) *Bull. Soc. chim.* (4) 1923, t. **33**, p. 735.

tation s'effectuant exclusivement sur la fonction alcool secondaire et formation transitoire d'un carbone divalent, suivie d'un réarrangement comportant une migration du benzyle et une isomérisation du vinylique formé :



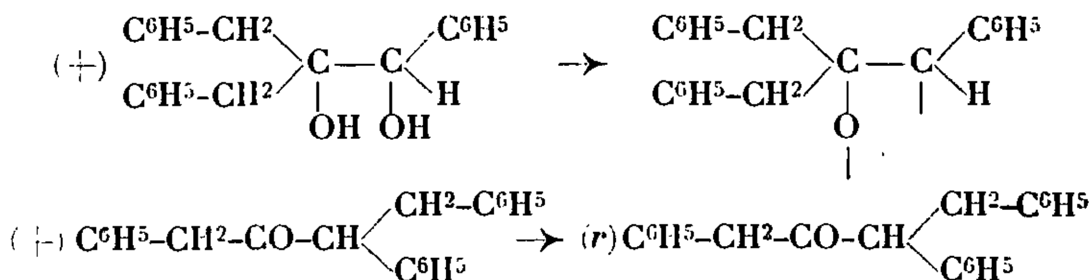
mais c'est là une réaction d'un caractère trop hypothétique pour que nous nous y arrêtions.

Ajoutons encore que le produit obtenu par nous dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées étant liquide, on pourrait supposer qu'une partie de ce liquide est constitué par l'oxyde de benzylphényléthylène et que la (*r*) cétone s'est formée par isomérisation de celui-ci. Cet oxyde a été décrit par M. Tiffeneau et Mlle Lévy (8); c'est un liquide incolore qui bout à 240-245° sous une pression de 36 mm. et qui, lorsqu'on le distille à la pression ordinaire, passe à 325-330° en s'isomérisant précisément en diphényl-1.3-benzyl-acétone et probablement aussi en se racémisant.

Cette question de racémisation secondaire des produits formés dans la déshydratation des glycols optiquement actifs est d'une importance capitale au point de vue de l'interprétation du mécanisme des réactions transpositrices.

Pour ce qui concerne la diphényl-1.3-benzyl-1-acétone dont nous avons réalisé l'obtention par déshydratation du dibenzylphénylglycol par la chaleur seule. sa racémisation s'effectue dans des conditions expérimentales très différentes les unes des autres, à savoir : *a*) en solution alcoolique, par une trace d'un alcali (7); *b*) par l'acide sulfurique concentré (7), et, comme nous le savons maintenant, par la chaleur sous une pression de 350-400 mm.

Cette facilité de racémisation, notamment par une température élevée, permet dès lors d'admettre que l'action de la chaleur sur le glycol dextrogyre sous une pression de 350-400 mm., s'effectue bien comme nous l'avons proposé ci-dessus, c'est-à-dire d'après les schémas suivants :

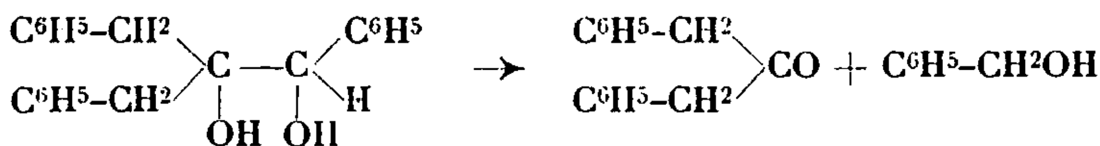


(7) Roger et Mc Kenzie, *loc. cit.*

(8) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1926, t. 39, p. 763.

Cette réaction constituerait un des rares exemples de déshydratation par la chaleur seule, d'un glycol secondaire tertiaire avec élimination de l'oxhydryle de la fonction alcool secondaire (9).

Signalons pour terminer que dans les produits de déshydratation du glycol dextrogyre, nous avons quelquefois isolé de petites quantités de dibenzylcétone. Or Fortey avait observé (10) que par oxydation lente cette cétone donne de la benzaldéhyde, à côté d'autres produits d'oxydation. On peut donc expliquer ainsi la présence de benzaldéhyde dans quelques-unes de nos distillations des glycols racémiques et dextrogyres; cette aldéhyde se formerait en petite quantité par une oxydation de la dibenzylcétone que produirait le courant d'air amené par le tube capillaire pendant la distillation. La coupure du glycol, suivant le schéma ci-après,



expliquerait cette formation de benzaldéhyde; mais à notre avis, la réaction de M. Tiffeneau et de Mlle Lévy en donne une explication plus probable.

Partie expérimentale.

Distillation du (r) *2-phényl-2-hydroxy-1.1-dibenzyl-éthanol (Phényl-1-dibenzyl-2.2-éthanediol racémique).*

Le glycol a été déshydraté en le chauffant de différentes façons, sous une pression d'environ 400 mm. Dans chaque essai, le distillat contenait généralement une certaine quantité de glycol non transformé et quelquefois on y trouvait aussi de la benzaldéhyde. Chaque fois que l'on put isoler du distillat la (*r*) diphényl-benzylacétone (F. 74-75°) le rendement était toujours faible.

Distillation du (d) 2-phényl-2-hydroxy-1.1-dibenzyl-éthanol (Phényl-1-dibenzyl-2.2-éthanediol dextrogyre).

1re expérience. — Le glycol dextrogyre a été préparé par action du chlorure de magnésium benzyle sur du mandélate d'éthyle lévogyre dout le point de fusion et le pouvoir rotatoire dans l'acétone correspondaient à ceux indiqués dans la littérature chimique : 8 gr. de glycol dextrogyre ont été chauffés doucement sous une pression de 350-400 mm. en présence de plaques poreuses jusqu'à ce que la formation d'eau ne soit plus décelable. Le liquide a été ensuite distillé sous la même pression et l'on a recueilli la portion huileuse incolore de 250° à 260°. On a récupéré 0gr,50 de

(9) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1923, t. **33**, p. 735 ; *C. R. Ac. Sc*, 1926, t. **183**, p. 1112.

(10) *Journ. Chem. Soc.*, London 1899, t. **75**, p. 871.

(+) glycol en traitant le résidu de la distillation dans le ballon par un mélange d'alcool éthylique et d'éther de pétrole et 0gr,6 de ce même glycol ont aussi été retrouvés en traitant de la même façon la portion distillée.

La solution qui avait servi à séparer ces 0gr,60 a donné, après évaporation du solvant, une huile qui abandonnée à elle-même, ne cristallisait pas. A partir de cette huile on a obtenu 2 gr. de phénylhydrazone de la diphényl benzylacétone racémique; cet essai a été fait en suivant la technique habituelle. Cette phénylhydrazone, séparée par cristallisation dans l'alcool éthylique en aiguilles incolores, fond à 124-125°; Orékhoff donne comme point de fusion 126-127°. Elle est optiquement inactive pour λ 5893 en solution chloroformique (1 = 2; c = 1,076). Cette solution est jaune quand elle vient d'être préparée, mais après une heure elle prend une couleur rouge qui après 18 heures devient pourpre. Une solution plus concentrée change de couleur presque immédiatement, la phénylhydrazone ainsi obtenue est également optiquement inactive, quand on l'observe en solution dans le benzène (1 = 2; c = 2.08) pour λ 5461. Elle se décompose d'elle-même au bout de 2 jours à la température ordinaire.

2e expérience. — 8 gr. de glycol dextrogyre ont été déshydratés comme ci-dessus, mais en présence de ponce au lieu de pierre poreuse. Le distillat a été traité par l'éther de pétrole et a donné 3 gr. d'un solide incolore. La cétone racémique et le 2-benzyl-1-phényl-indène ont été isolés par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole.

3e expérience. — 6 gr. de glycol dextrogyre ont été déshydratés sous une pression de 350-400 mm. en présence de brique poreuse; mais on a chauffé doucement pendant 1 h. 3/4 avant de commencer la distillation. La solution éthérée du distillat a été agitée avec du bisulfite de sodium pour éliminer la benzaldéhyde, l'éther a été chassé et l'on a obtenu une huile qui a été examinée au polarimètre en solution dans l'alcool éthylique. On a trouvé $\alpha_D = +0°,33$ (1=2; c = 3894). L'addition de 5 gouttes de KOH alcoolique (0,5 *n*) n'a provoqué aucune racémisation au bout de 2 jours. Donc l'activité optique n'était pas due à la présence de cétone dextrogyre. Cette faible activité était sans un doute due à une petite quantité de glycol dextrogyre. Après une nouvelle distillation, l'activité optique n'était plus que de $\alpha_D = +0°,14$ (1 = 2; c = 38044) dans l'alcool éthylique Au bout de deux semaines, de longues plaques rectangulaires (0gr,4) s'étaient séparées du liquide; elles fondent à 33-34° et sont constituées par de la dibenzylcétone (voir plus haut).

L'huile provenant d'un autre essai a été redistillée à la pression ordinaire, elle bouillait à 325-330°. La portion distillée laissée 2 jours dans la glacière, s'est solidifiée, et par cristallisation dans l'éther de pétrole, on a obtenu de longues plaques rectangulaires fusibles à 33-34°.

Résultats de l'analyse. — 0gr,0263 donnent 0gr,0827 de CO^2 et 0gr,0163 de H^2O; C = 85,7 H = 6,9 0/0. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$ C = 85,7 H = 6,7 0/0.

Cette substance est la dibenzylcétone, dont le point de fusion est 33°,9 (11) et le point d'ébullition 331°. L'oxime correspondante fond à 121-122° ce qui est en accord avec les indications de la littérature (12).

Racémisation de la diphényl-benzyl-acétone dextrogyre par la chaleur.

Nous avons tout d'abord examiné le mélauge de cétone racémique et dextrogyre (dont $[\alpha]_D = +115°$) tel qu'il est fourni par la déshydratation du glycol dextrogyre par l'acide sulfurique dilué; ce mélange se ramollit vers 73° et fond à 74-75°. Par addition d'une trace de ce mélange à de l'acide sulfurique concentré, il se développe lentement uue coloration vert jaune. Dans les mêmes conditions le glycol donne immédiatement une coloration jaune orange. 5 gr. du mélange ci-dessus ne contenant pas de glycol dextrogyre ont été distillés assez rapidement, sous une pression de 350 à 400 mm. La portion distillée se solidifie spontanément et après ramollissement à 72°, les cristaux fondent vers 74-75°.

En solution benzénique ces cristaux donnent :

$$l = 2 \qquad c = 1.576 \qquad \alpha_D = +1°,06 \qquad [\alpha] = +34°$$

Le résidu de la distillation dans le ballon donne :

$$l = 2 \qquad c = 1.499 \qquad \alpha_D = \pm 0°,13 \qquad [\alpha] = +4°$$

Cette expérience prouve que la cétone optiquement active mélangée de racémique peut être distillée dans des conditions qui n'entraînent pas son entière racémisation.

La cétone dextrogyre optiquement pure a été ensuite préparée par action de l'acide nitreux sur le 2 phényl-2-amino-1.1-dibeuzyl-éthanol dextrogyre, d'après le procédé de Mc Kenzie et Mills (13). Elle fond à 76,5-77° et donne $[\alpha] = +280°$ ($c = 0,54$) en solution benzénique; ces valeurs sont en accord avec celles citées précédemment. Cette cétone (1 gr. environ) a été chauffée au réfrigérant à reflux pendant 20 minutes à peu près, sous une pression de 400 mm., puis distillée sous la même pression. On a obtenu une huile qui bout vers 230°, et qu'on a dissoute dans l'éther de pétrole (point d'ébullition : 40-60°). Les cristaux séparés n'ont pas d'activité optique pour $\lambda = 5893$ en solution benzénique, et leur point de fusion est celui de la cétone racémique.

(Nous adressons nos remerciements à l'Association Carnegie des Universités écossaises pour la bourse de recherches accordée à l'un de nous.)

(11) Young, *Journ. Chem. Soc.*, London, 1891, t. **59**, p. 623.
(12) Wedekind, *D. Chem. Ges.*, 1901, t. **34**, p. 623.
(13) *D. Chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 284.

N° 67. — Contribution à l'étude du diazo de l'acide 1-2-aminonaphtol-4-sulfonique; par MM. M. BATTEGAY, H. SILBERMANN et P. KIENZLE.

(27.3.1931.)

Comme suite à l'étude faite par l'un de nous en collaboration avec M. J. Schmitt sur la constitution du diazo de l'acide 1.2-aminonaphtol-4-sulfonique (1), nous avions examiné la nitration de ce même composé diazoïque (2) et essayé de déterminer, à cette occasion, l'emplacement du groupe nitro. Nous supposions la formation de deux isomères, où ce groupe nitro se trouve soit en 8, soit en 5.

Peu après MM. P. Ruggli, Merz, Knapp et Zimmermann (3) ont démontré que la nitration se produit uniquement dans la position 6.

La différence de ces résultats nous a fait reprendre ces mêmes recherches qui ont déjà fait l'objet d'une première communication (4).

Dans la présente note nous poursuivons cette reprise des essais et rendons compte des modifications qu'ils ont suscitées.

D'autre part, nous examinons l'halogénation et la snlfonation directes du diazo de l'acide 1.2-aminonaphtol-4-sulfonique (5).

I. *Nitration.*

La nitration du diazo de l'acide 1.2-amino-naphtol-4-sulfonique imaginée par Hagenbach (6), conduit à un dérivé mononitré, déterminé par l'analyse.

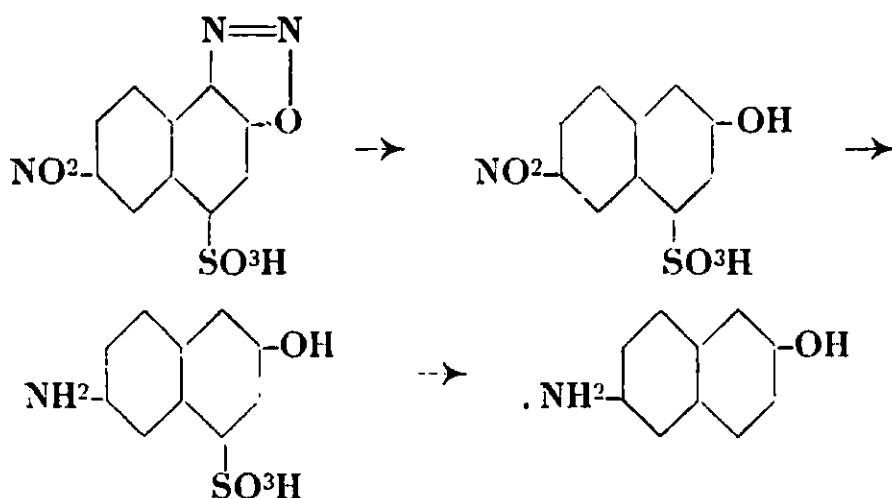
il s'agit d'un diazo extrêmement stable que l'on peut recristalliser dans l'eau bouillante et qui ne se décompose qu'à 203°.

Le principe de la méthode de travail pour déterminer l'emplacement du groupe nitro, consiste à ramener l'acide nitrodiazonaphtolsulfonique à des dérivés déjà connus, soit, d'une part, à l'amidonaphtol, soit, d'autre part, au trichloronaphtalène.

Nous avons ajouté la transformation en dioxynaphtalène que M. Ruggli (7) et ses collaborateurs ont également pratiquée, il est vrai, par une voie différente.

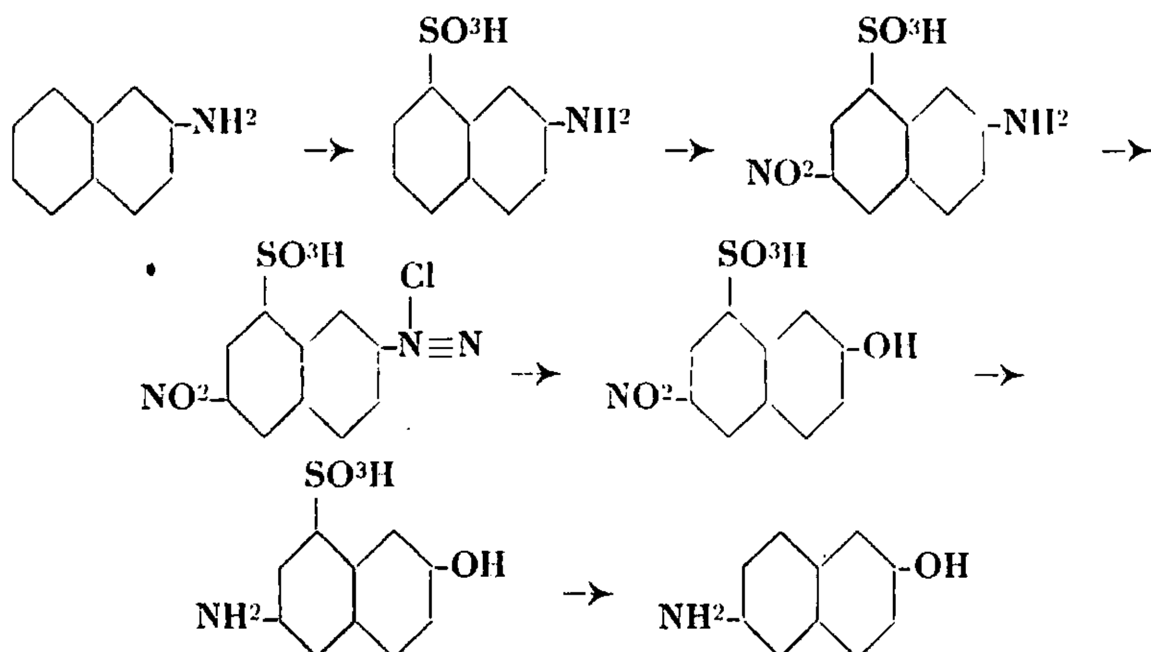
a) En ce qui concerne la transformation de l'acide nitrodiazonaphtolsulfonique en aminonaphtol, nous avons d'abord éliminé le groupe diazoïque, puis réduit l'acide nitronaphtolsulfonique avec du fer et de l'acide chlorhydrique. L'acide aminonaphtolsulfonique obtenu est enfin désulfoné d'après la méthode de Friedländer et Lucht (8) au moyen d'amalgame de sodium.

(1) M. BATTEGAY et J. SCHMITT, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 205.
(2) *Bull. Soc. Chim.* 1927, t. **41**, p. 145.
(3) *Helv. chim. Acta*, 1929, t. **12**, p. 1034.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **46**, p. 244.
(5) La partie expérimentale, sera insérée dans la thèse de M. Kienzle.
(6) D. R. P. 164.655 Frdl VIII, p. 647.
(7) *Helv. chim. Acta*, 1929, t. **12**, p. 1034.
(8) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 3033.



On obtient un amiuonaphtol extrêmement sensible à l'air qui brunit en conséquence, et qui donne des produits de points de fusion différents. Nous avons cru utile d'abandonner pour cette raison, la séparation préalable de cet aminonaphtol, et de préparer directement ses dérivés diacétylés et dibenzoylés. Nous avons pris la précaution de laver ces produits acylés avec de la soude caustique diluée $n/5$, à froid, et de les recristalliser ensuite dans l'acide acétique glacial. Les produits obtenus fondent respectivement à 220° (corr.) et 234° (corr.).

Nous avons déjà (9) eu l'occasion de relater ces deux produits que nous avons pu identifier depuis, d'une part, par l'analyse*, et, d'autre part, en les comparant avec les produits diacétylés et dibenzoylés du 2.6-aminonaphtol préparé d'après les indications de Jacchia (10). Cet auteur obtient cet aminonaphtol, en passant par les phases du schéma suivant, et qui ne laissent aucun doute au sujet des emplacements respectifs des groupes amino et hydroxyle.



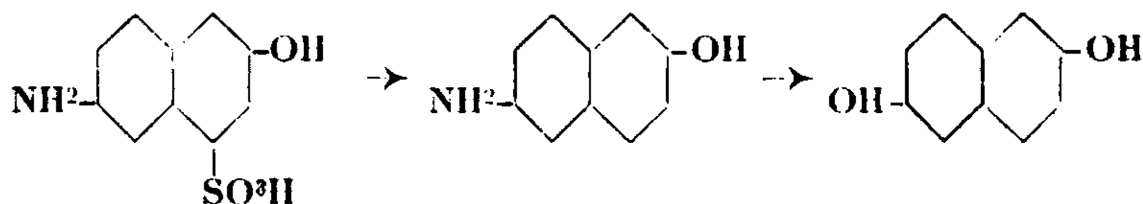
(*) Produit acétylé : Subst., 9mgr,071 ; N^2, 0cc,461 (20°, 738 mm). — Calculé pour $C^{14}H^{13}O^2N$: N 0/0 5,76. — Trouvé : 5,75.

(9) *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **46**, p. 244.

(10) *Ann.*, t. **323**, p. 119-124.

Le composé diacylé, du moins, en ce qui concerne le dérivé acétylé, est facilement accompagné du produit seulement monoacylé, ce qui impose précisément le traitement à la soude caustique diluée à froid, déjà mentionné plus haut. L'omission de ce traitement a causé l'erreur de l'interprétation supposant deux isomères.

Il ne se produit qu'un seul acide nitrodiazonaphtolsulfonique et la position 6 du groupe nitro est également prouvée au moyen de la transformation de l'acide aminonaphtolsulfonique en dioxynaphtalène :

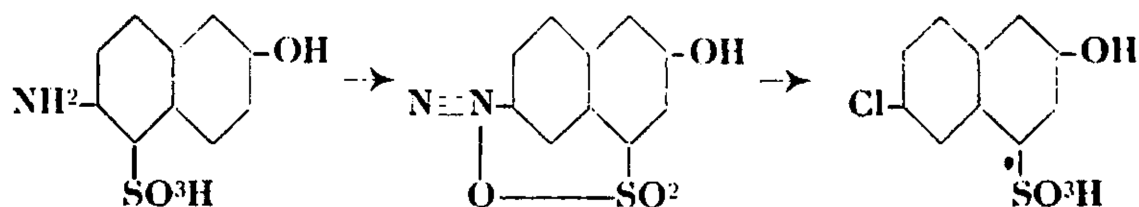


Nous éliminons tout d'abord le groupe sulfonique par l'amalgame de sodium, puis nous remplaçons le radical amino par un hydroxyle au moyen de bisulfite de sodium dans la réaction de Bucherer et Schmidt (11). Le dérivé diacétylé de ce dioxynaphtalène fond à 175° et est identique au 2.6-dioxynaphtalène diacétylé de Emmert (12).

On aboutit au même composé, en partant de l'acide 2-oxy-6-naphtylamine-8-sulfonique obtenu, plus haut, dans les opérations effectuées d'après Jacchia. Le mélange des deux produits acétylés ne présente aucun abaissement du point de fusion.

b) La transformation de l'acide nitrodiazonaphtolsulfonique en trichloronaphtalène a été effectuée par l'action d'un excès de pentachlorure de phosphore sur l'acide chloronaphtolsulfonique.

Cet acide avait été obtenu avec M. J. Schmitt en diazotant l'acide aminonaphtolsulfonique et en remplaçant le groupe diazoïque par un atome de chlore dans la réaction de Sandmeyer (13).



L'action du pentachlorure de phosphore sur les dérivés hydroxylés du naphtalène donne toutefois lieu à des complications. La réaction n'est pas nette.

Alors que le groupe sulfonique est relativement facile à remplacer par un atome de chlore, il est difficile de substituer ce dernier au groupe hydroxyle. Cette fonction forme facilement des esters de l'acide phosphorique. D'autre part, si le dérivé naphtolique comprend des groupes sulfoniques, ceux-ci peuvent s'estériller avec la fonction du naphtol.

(11) *J. pr.*, 1904, t. **69**, p. 88.
(12) *Ann.*, 1887, t. **241**, p. 369.
(13) *D. ch. G.*, t. **17**. p. 1633.

Les esters de ces deux espèces ont été d'ailleurs identifiés par Oehler, Clans, Zinuuermann (14) et Autenrieth (15).

Ces esters sont, excepté ceux formés par les acides sulfoniques, difficiles à décomposer.

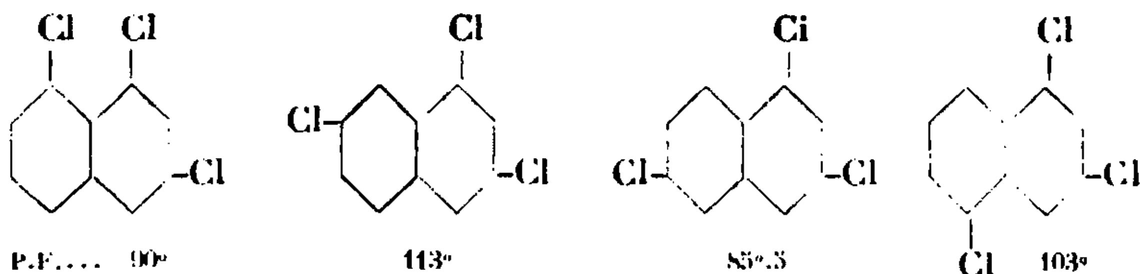
Pour réaliser la transformation en chloronaphtalène il faut, d'une part, un excès de pentachlorure de phosphore, d'autre part, une température très élevée (170-180°). La réaction étant alors assez brutale, la molécule naphtalénique est exposée à une chloruration supplémentaire.

L'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide chlornaphtolsulfonique, à une température de 170-180°, donne un produit chloré, qui, après alcalinisation et entraînement par les vapeurs d'eau, commence à fondre à 95° et est complètement fondu à 104°.

L'alcalinisation et l'entraînement par les vapeurs d'eau nous mettent à l'abri d'esters phosphoriques et de chlornaphtol. Ces précautions distinguent notre manière de faire de celle pratiquée avec M. J. Schmitt.

Le dosage de chlore (*) indique une quantité de chlore trop élevée par rapport à celle d'un trichlornaphtalène; ceci prouve qu'il y a eu chloruration supplémentaire. Le produit chloré ne fournit qu'à la suite de cinq recristallisations successives dans l'alcool un produit homogène et uniforme qui constitue de fines aiguilles fondant d'une manière stable à 113°. Le dosage de chlore de ce composé purifié (**) correspond alors à un trichloronaphtalène.

L'atome de chlore dans l'acide chloronaphtolsulfonique ne pouvant être qu'en position 5,6,7 ou 8, nous déduisons que, parmi les trichlornaphtalènes correspondants et qui ont été identifiés par Amstrong et Wynne (16) il n'entre en ligne de compte que les suivants :



Le point de fusion de 113° revient à l'isomère 1.3.7 et il en résulte encore que le groupe nitro dans l'acide nitrodiazonaphtolsulfonique occupe la position 6.

A côté du trichlorouaphtalène obtenu, il nous a été possible d'isoler de la liqueur alcaline un trichlornaphtol fondant à 136–

(*) Subst., 6^{mgr},694; ClAg, 13^{mgr},089. — Calculé pour $C^{10}H^5Cl^3$: Cl 0/0, 46,05. — Trouvé : Cl 48,19.

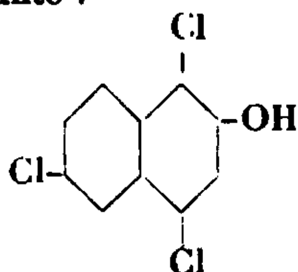
(**) Subst., 6^{mgr},012; ClAg. 11^{mgr},240. — Calculé pour $C^{10}H^5Cl^3$: Cl 0/0, 46,05. — Trouvé : 46,25.

(14) *D. ch. G.*, t. **14**, p. 1482.

(15) *D. ch. G.*, t. **30**, p. 2379.

(16) *D. ch.. G.*, t. **29**, Ref. p. 227.

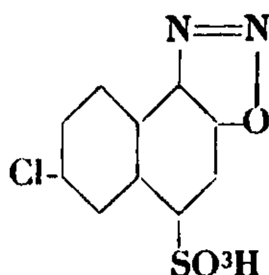
137 (*), son benzoate à 175-176 (**). La constitution est par conséquent sans doute la suivante :



II. *Chloruration.*

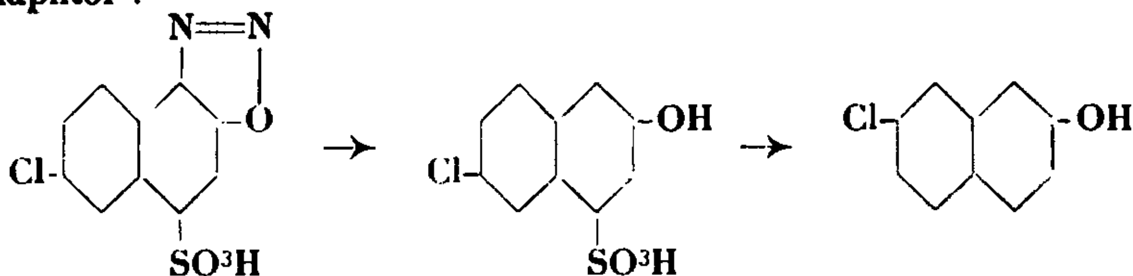
Notre étude sur la chloruration du diazo de l'acide 1.2.4-aminonaphtolsulfonique a permis d'obtenir un diazo chloré encore inédit que l'on réalise en faisant passer un courant de chlore à une température de 65-70° dans la dissolution du diazo dans l'acide sulfurique monohydraté.

On obtient, dans ces conditions, un dérivé chloré qui se présente sous forme d'aiguilles jaunes verdâtre se décomposant à 180-182° Les dosages de chlore et d'azote pratiqués (***) sur le produit, recristallisé dans l'eau, donnent des chiffres trop élevés en chlore et trop bas en azote. Malgré cela, il nous a été possible de mettre en évidence qu'il s'agit bien, en majeure partie du moins, d'un dérivé monochloré :



Ces résultats d'analyse indiquent simplement des impuretés provenant de produits plus fortement chlorés, dont nous ne sommes pas arrivés à le séparer par simple recristallisation dans l'eau.

C'est à la suite de l'élimination du groupe diazoïque et du groupe sulfonique que l'on aboutit successivement à des produits purs, constitués par l'acide 6-chlor-2-naphtol-4-sulfonique et par un chloronaphtol :



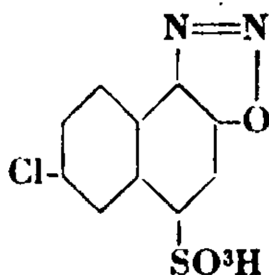
(*) Subst., 4mgr,260; ClAg, 7mgr,377. — Calculé pour $C^{10}H^5OCl^3$: Cl 0/0, 43,07. — Trouvé : 42,84.

(**) Subst., 9mgr,496; ClAg, 11mgr,681. — Calculé pour $C^{17}H^9O^2Cl^3$: Cl 0/0, 30,31. — Trouvé : 30,43.

(***) Subst., 8mg,886; ClAg. 5mg,114. — Calculé pour $C^{10}H^5O^4N^2SCl$: Cl 0/0, 12,49. — Trouvé : Cl 0/0, 14,24. — Subst., 9mg,305 N^2 0cm3,688 (18°,745 mm.). — Calculé pour $C^{10}H^5O^4N^2SCl$: N 0/0, 9,86. — Trouvé : N 0/0, 8,50.

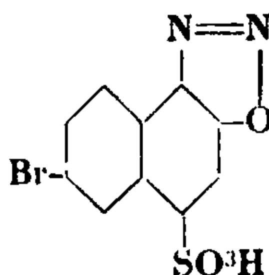
Le chloronaphtol se présente sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 115°. Son benzoate (*) fond à 124-125°. Ce chloronaphtol est identique au 2.6-chloronaphtol fondant à 115° obtenu par désulfonation au moyen d'amalgame de sodium de l'acide 6-chloro-2-naphtol-4-sulfonique identifié dans la première partie du présent travail. Le benzoate du 2-6-chloronaphtol fond à 125° et ne présente aucune dépression du point de fusion avec le benzoate précédent.

L'atome de chlore occupe par conséquent également la position 6 et il ressort de cette étude que la chloruration mène à un seul dérivé chloré, l'acide 6-chloro-1.2.4-diazonaphtolsulfonique :



III. *Bromuration*.

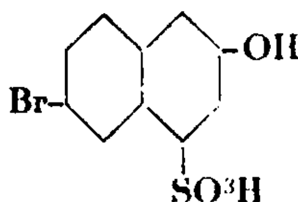
Parallèlement à la chloruration, nous avons préparé le dérivé bromé du diazo de l'acide 1.2-aminonaphtol-4-sulfonique. La bromuration (17) conduit conformément à l'analyse à un dérivé monobromé (**) :



qui présente les mêmes propriétés essentielles que l'acide diazonaphtolsulfonique.

Nous avons essayé d'employer pour la détermination de la position de l'atome de brome les principes utilisés pour le dérivé chloré.

Par élimination du groupe diazoïque, nous obtenons l'acide 6-bromo-2-naphtol-4-sulfonique :



(*) Subst., 7^{mgr},767; ClAg, 3^{mgr},966. — Calculé pour $C^{17}H^{11}O^{2}Cl$: Cl 0/0 12,57. — Trouvé : Cl 0/0, 12,63.

(**) Subst., 9^{mgr},141 ; N^2, 0$^{cm^3}$,682 (17°,743 mm.) — Calculé pour $C^{10}H^{5}O^{4}N^{2}SBr$: N 0/0, 8,48. — Trouvé : N 0/0, 8,58.

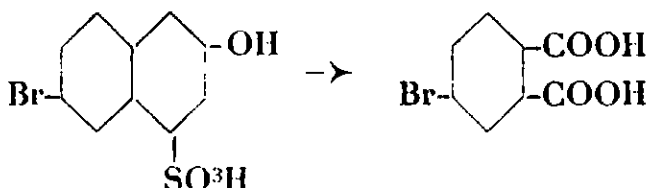
(17) *D. R. P.*, 236, 656 Frdl, t. 10, p. 788.

qui cristallise avec trois molécules d'eau en paillettes brillantes incolores (*). Cet acide se distingue de l'acide 6-chlor-2-naphtol-4 sulfonique par la mobilité de l'atome de brome.

En traitant l'acide 6-chloro-2-naphtol-4-sulfonique par l'amalgame de sodium, l'atome de chlore reste fixé au noyau naphtalénique tandis que le brome, dans l'acide bromonaphtolsulfonique est éliminé en même temps que le groupe sulfonique, de sorte que nous obtenons quantitativement du β-naphtol.

Nous avons alors essayé d'aboutir au bromonaphtol en éliminant le groupe sulfonique par l'acide chlorhydrique à température élevée et sous pression. Des essais effectués avec de l'acide chlorhydrique à 20 0/0 et 37 0/0 à 130° et à 180° n'ont conduit qu'à des produits goudronneux d'où nous n'avons pu retirer un produit défini.

L'oxydation de l'acide bromonaphtolsulfonique par du permanganate de potassium conduit à l'acide bromophtalique qui fond après recristallisation dans l'eau à 170-171°.



Dans la littérature, nous trouvons pour l'acide 3-bromophtalique le point de fusion de 178°,5 et pour l'acide 4-bromophtalique les points de fusion suivants : 166°, 168°, 170°,5. L'acide bromophtalique que nous avons obtenu semble répondre en conséquence à l'acide 4-bromophtalique. Nous avons préparé cet acide à partir du 1-6-dibromo-2-naphtol ; son point de fusion, après recristallisation a été trouvé à 170-171°. Le mélange de cet acide avec l'acide bromophtalique obtenu à partir de l'acide bromonaphtosulfonique ne donne lieu à aucun abaissement du point de fusion.

L'atome de brome dans l'acide bromodiazonaphtoisulfonique occupe par conséquent la position β dans le noyau encore non substitué. Par analogie avec le dérivé chloré, on peut admettre que l'atome de brome se trouve en position 6.

IV. *Sulfonation.*

La sulfonation de l'acide 1.2.4-diazonaphtol-sulfonique semble être plus difficile que la nitration et l'halogénation.

Par action de l'oléum à 20 et 30 0/0 à une température de 50° et même de 70-75° pendant 30 heures sur l'acide diazonaphtolsulfonique nous n'avons pu séparer de produit transformé et cela contrairement

(*) Subst., 0gr,1730 ; SO^4Ba, 0gr,1141. — Calculé pour $C^{10}H^7O^4SBr,3H^2O$: S 0/0, 8,98. — Trouvé : Cl 0/0, 9,06. — Subst., 16mg,677 ; BrAg, 8mg,879. — Calculé pour $C^{10}H^7O^4SBr,3H^2O$: Br 0/0, 22,39. — Trouvé : Cl 0/0, 22,66. Subst., Eau d'hydratation : 0gr,2163 ; perte de poids à 105° 0gr,0330. — Calculé pour $C^{10}H^7O^4SBr,3H^2O$: H^2O 0/0, 15,18. — Trouvé : H^2O 0/0 15,26.

aux indications du brevet (18) où on n'indique pas, il est vrai, la durée de l'opération.

Nous avons toutefois réussi la sulfonatiou au moyen de la chlorhydrine sulfurique à une température de 70-75°. Nous obtenons dans ces conditions un produit de réaction qui contient du chlore et dont nous poursuivons l'étude.

N° 68. — Pouvoir tampon et dosage des polypeptides; par J. ENSELME.

(2.4.1930.)

Henriques et Sörensen ont noté (1) l'existence d'une proportionnalité entre la quantité de polypeptides en solution dans un milieu et la quantité de soude nécessaire pour faire passer ce milieu depuis la neutralité jusqu'à un certain degré d'alcalinité qui correspond à peu près au p_H 8,3.

Nous avons utilisé leurs techniques dans notre thèse de sciences (2) et Fromageot (3) depuis a retrouvé ces faits par des techniques toutes différentes. Il en conclut que les polypeptiques possèdent un pouvoir tampon élevé.

En fait, si l'on fait passer de la neutralité à un p_H alcalin une solution de polypeptides, la quantité de soude nécessaire est d'autant plus élevée qu'il y a plus de polypeptides.

La difficulté consiste à fixer très exactement le p_H du milieu. La technique de Henriques et Sörensen précise la neutralité par une « touche » sur du papier de tournesol et le p_H alcalin par la coloration rose tendre que donne la phénolphtaléine vers le $p_H = 8,3$.

Une telle méthode pêche par son absence de sensibilité. On peut imaginer un ajustement aux p_H recherchés au moyen de l'addition d'un réactif colorant sensible dans une zone comprise entre p_H 7 et p_H 8,3. Le rouge de phénol par exemple peut être utilisé, mais la sensibilité de la méthode, encore qu'augmentée, reste insuffisante pour les applications à des quantités faibles de liquides.

D'une façon générale, les réactifs colorés ne sont très sensibles que pour des zones de p_H assez faibles, et la méthode donne des variations d'autant plus grandes que la zone de p_H utilisée est elle-même plus vaste.

Nous sommes arrivé à la technique suivante, qui nous donne satisfaction :

1° Nous fixons la neutralité du milieu au moyen de la technique courante de l'obtention d'un p_H défini. Pour cela, nous employons comme réactif colorant une solution de bleu de bromothymol à la dose de 1/2 cc. et nous établissons un étalon composé par 10 cc. du mélange. :

PO^4KH^2 M/15.................... 37 cc.
PO^4Na^2H M/15.................... 63 cc.

(18) *D. R. P.*, 176. 618, Frdl, t. 8, p. 651.

(1) V. Henriques et S. H. Sörensen, *Zeit. phys. Chem.* (1909), t. 63, p. 27-40.

(2) Enselme, *Thèse Science*, Lyon, 1930.

(3) Fromageot, *Bull. Soc. chim. de France*, août 1930, t. 47, p. 780.

à ce mélange, nous ajoutons 1/2 cc. de solution de bleu de bromothymol.

Nous prélevons 10 cc. du liquide étudié auquel nous ajoutons la même quantité de solution de bleu de bromothymol.

Nous établissons l'égalité de teinte en ajoutant à la solution étudiée goutte à goutte une solution de soude $n/100$.

La comparaison est faite au comparateur Hellige, dans des tubes en pyrex d'égal diamètre.

2° Pour fixer le p_H 8,3 nous employons la phénol-phtaléine comme réactif. On ne saurait utiliser les teintes obtenues comme critère; la teinte violette qui résulte de la superposition de la couleur de la phénol-phtaléine et du bleu de bromothymol ne peut être employée.

Nous utilisons la bande d'absorption que produit au p_H 8,6 la phénol-phtaléine. Cette bande se produit aux environs de 5.500 Å. Elle est nettement distincte de celle que produit au delà de 6.000 Å le bleu de bromothymol.

Son intensité est proportionnelle à la basicité du milieu et indifférente à la couleur propre de ce milieu.

Pour l'obtenir avec une intensité définie caractéristique de p_H 8,6 nous utilisons un bi-spectroscope Zeiss et un étalon ainsi formé :

10 cc. du mélange.
PO^4KH^2 M/15.................... 2 cc.
PO^4Na^2H M/15.................... 99 cc.
0,5 de solution de bleu de bromothymol.
2/10 de cc. de solution de phénolphtaléine à 2 0/0.

A la solution à étudier équilibrée à p_H 7, nous ajoutons 2/10 de cc. de solution de phénol-phtaléine à 2 0/0 puis de la soude $n/100$ jusqu'à l'obtention d'égalité de bande avec la solution étalon.

La quantité de soude que l'on ajoute pour obtenir cette égalité est proportionnelle à la quantité de polypeptide utilisée comme le montre les résultats suivants :

I. — Solution de glycyl-glycine obtenue par synthèse (technique de Fischer) :

Milligr. employés	NaOH N/100 trouvé	Milligr. employés	NaOH N/100 trouvé
0.8	0.65	4.8	2.92
1.6	1.15	5.6	3.36
2.4	1.8	6.4	3.84
3.2	2.1	7.2	4.32
4	2.4	8	4.8

Si l'on se tient dans une zone comprise entre 4 et 8 milligrammes de glycyl-glycine, la proportionnalité est exacte à 2 0/0 d'erreur maximum près.

II. — Pour une peptone de Wite (Poulenc), nous avons obtenu les résultats suivants :

2 milligr	0.25	7 milligr	0.8
4 —	0.55	8 —	0.85
5 —	0.6	9 —	0.9
6 —	0.68	10 —	1

La proportionnalité se retrouve encore assez rigoureuse, entre 4 et 9 milligrammes, quoique moins nette qu'avec un polypeptide bien défini.

Le pouvoir tampon des polypeptides est d'autant plus intéressant qu'il dépasse de beaucoup celui des acides aminés, c'est ainsi que 10 cc. de solution $n/100$ de glycocolle exige $0^{cc},85$ de soude $n/100$ pour passer de p_H 7 à p_H 8,6 au moyen de notre technique, alors que 10 cc. de solution $n/100$ de glycylglycine exige $8^{cc},4$ de soude $n/100$.

Des applications aux dosages biologiques peuvent donc être tentés, c'est ce que nous nous efforçons de réaliser.

(Travail du Laboratoire de Chimie biologique et médicale de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 69. — Sur la formation des benzoïnes mixtes. Influence de la nature des radicaux cycliques; par M. TIFFENEAU et Mlle Jeanne LÉVY.

(15.4.1931.)

Parmi les réactions fondamentales du groupement fonctionnel aldéhyde CHO, celles qui comportent la soudure de deux ou de plusieurs molécules d'aldéhydes sont parmi les plus curieuses. On peut à première vue les diviser en deux groupes, suivant que la soudure des molécules s'effectue par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène ou de l'atome de carbone.

Dans le premier cas, cette condensation a lieu tantôt entre deux molécules mais avec migration de l'atome d'hydrogène et par conséquent sans possibilité de retour au type initial, c'est la réaction de Cannizaro (1) :


(I) $$R\text{-}CHO + R\text{-}CHO \rightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}R$$

tantôt entre trois molécules sans migration d'atome d'hydrogène par une véritable polymérisation et par conséquent avec retour possible au type initial.


(II) $$3R\text{-}CHO \rightarrow (R\text{-}CHO)^3 \rightarrow 3R\text{-}CHO$$

Tandis que cette dernière condensation ne s'effectue bien qu'avec les aldéhydes acycliques ou hydrocycliques R.CHO et avec les arylacycliques Ar.CH²-CHO, la première semble pouvoir être réalisée, comme l'a montré Tichtschenko en 1906 (2), aussi bien avec les aldéhydes acycliques qu'avec les cycliques.

Dans le second cas, la condensation s'effectue exclusivement

(1) Dans la réaction primitive de CANNIZARO, en présence d'alcalis, l'ester formé est saponifié et l'on obtient l'alcool R.CH²OH et le sel alcalin R.COOM. Mais on a pu trouver des conditions ou des réactifs comme l'éthylate d'aluminium (TICHTSCHENKO) qui permettent la formation prépondérante de l'ester.

(2) TICHTSCHENKO, *J. Soc. phys. chim. Russe*, 1906, t. 38, p. 394.

entre deux molécules d'aldéhyde; mais la soudure entre les deux atomes de carbone est accompagnée d'une migration d'un atome d'hydrogène qui est différente suivant qu'il s'agit d'aldéhydes cycliques ou acycliques. Avec ces dernières, l'atome d'hydrogène qui émigre est celui fixé au carbone voisin de la fonction aldéhyde avec formation d'oxyaldéhydes 1,3 dont l'aldol est le type :



(III) $CH^3\text{-}CHO + HCH^2\text{-}CHO \rightarrow CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHO$

C'est la classique réaction d'aldolisation découverte par Wurtz et qui, tout au moins pour ce qui concerne la molécule aldéhydique fournissant à l'autre son hydrogène, ne peut s'appliquer qu'aux aldéhydes acycliques ou hydrocycliques.

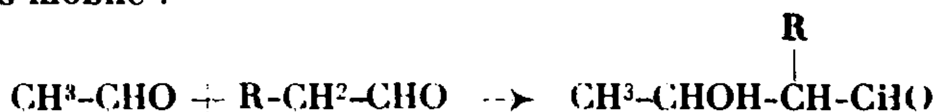
Dans le cas des aldéhydes cycliques, l'atome d'hydrogène est fourni par le groupe CHO lui-même et il y a formation de diaryléthanolones Ar.CHOH.CO.Ar qu'on appelle benzoïnes, suivant le nom donné par Liebig et Wœhler au produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque découvert par eux en 1831.



(IV) $C^6H^5\text{-}CHO + C^6H^5\text{-}CHO \rightarrow C^6H^5\text{-}CHO\text{-}CO\text{-}C^6H^5$

Ces deux réactions (III et IV), qui ne sont généralement pas réversibles, présentent un caractère commun : celui de pouvoir être réalisées entre deux molécules différentes (3). Dans ce cas, le produit de la réaction n'est généralement pas constitué par un mélange à parties égales des deux isomères possibles, à savoir, Ar.CHOH.CO.Ar' et Ar.CO.CHOH.Ar', dans le cas de la condensation benzoïnique ainsi que $R.CH^2.CHOH.CH(R')\text{-}CHO$ et $R'.CH^2.CHOH.CH(R)CHO$ dans le cas de l'aldolisation; le plus souvent, il ne se forme qu'un seul des deux isomères ou un mélange dans lequel l'un des isomères est nettement prépondérant.

Cette prépondérance exclusive ou relative semble dépendre de la nature des radicaux. C'est ainsi que dans la condensation aldolique, c'est généralement l'aldéhyde dont le carbone est le moins substitué qui fournit la fonction alcool, tandis que l'aldéhyde plus substituée conserve son CHO et cède l'hydrogène au carbone voisin (4); en un mot, c'est l'hydrogène du carbone le plus substitué qui est le plus mobile :



$$CH^3\text{-}CHO + R\text{-}CH^2\text{-}CHO \rightarrow CH^3\text{-}CHOH\text{-}\underset{}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}H\text{-}CHO$$

(3) Il ne semble pas qu'il puisse en être de même pour la réaction II (polymérisation). Pour ce qui concerne la réaction I (Cannizaro-Tichtschenko) une telle condensation mixte ne paraît pas impossible.

(4) La même condensation aldolique peut se produire entre une aldéhyde cyclique Ar.CHO et une acyclique $R.CH^2CHO$; dans ce cas, c'est nécessairement l'aldéhyde acyclique qui fournit l'hydrogène. Cette condensation se produit également entre aldéhyde et acétone, c'est toujours cette dernière qui fournit l'hydrogène, aussi cette réaction peut-elle avoir lieu avec une aldéhyde cyclique; toutefois, dans ce cas, comme dans la condensation d'aldéhydes cycliques et acycliques, l'aldolisation est le plus souvent suivie d'une déshydratation avec formation d'aldéhyde non saturée Ar.CH : CH.CHO.

De même dans la condensation benzoïnique entre deux molécules différentes Ar.CHO et Ar'.CHO, la nature des radicaux Ar et Ar' semble intervenir pour orienter la réaction dans le sens de l'une ou de l'autre des deux benzoïnes possibles. C'est précisément l'étude de cette influence déjà ébauchée par quelques auteurs que nous avons entreprise dans le présent travail sur les benzoïnes mixtes.

Tandis que la découverte de la benzoïne remonte à 1831, la première benzoïne mixte, la furobenzoïne ne date que de 1880 (E. Fischer) (5). Dans l'intervalle, on s'était surtout préoccupé soit de préparer de nouvelles benzoïnes, soit de fixer les meilleures conditions réactionnelles, notamment en précisant le rôle catalyseur du cyanure de potassium dont la présence dans la réaction initialement réalisée par Liebig et Wœhler était purement fortuite et due à ce que la benzaldéhyde employée provenait de l'essence d'amande amère contenant CNH. E. Fischer en réalisant la condensation du furfural et de la benzaldéhyde, fit bien remarquer que cette réaction aurait pu conduire aux deux benzoïnes isomères mais qu'une seule avait pu être isolée; Fischer n'en détermina pas la constitution, et il supposa que l'autre pouvait se former simultanément, mais il ne chercha point à l'isoler pas plus qu'il ne se préoccupa de savoir s'il ne se formait pas en outre les benzoïnes simples correspondant aux aldéhydes génératrices, la benzoïne et la furoïne. Quant aux essais qu'il effectua ultérieurement pour essayer de condenser de la même façon la benzaldéhyde avec des aldéhydes acycliques, ils échouèrent complètement.

Après Fischer, la question des benzoïnes mixtes resta complètement en sommeil pendant de longues années; c'est seulement 30 ans plus tard qu'elle fut reprise accessoirement par Staudinger, puis, en 1917, par Horbye et, enfin, en 1930, par Buck et Ide.

Cependant, dans l'intervalle, on s'était déjà occupé, en ce qui concerne les benzoïnes simples, de l'influence qu'exercent les divers radicaux cycliques sur leur formation. Ainsi Ekecrantz et Ahlquist (6) avaient montré que la condensation benzoïnique n'a pas lieu lorsque le radical Ar est substitué par des groupements de caractère acide comme OH et NO^2 (7) ou même par des groupements basiques comme NH^2 (position en méta), ce qui fut vérifié ultérieurement par Staudinger pour la position para dans le cas de la *p*-diméthylamino-benzaldéhyde. Toutefois si cette aldéhyde est incapable de se combiner à elle-même pour former une benzoïne simple, elle peut, comme le montra Staudinger, en 1913 (8), se condenser avec la benzaldéhyde pour former, avec un rendement de 86 0/0, une benzoïne mixte à laquelle cet auteur attribua la formule C^6H^5.CO.CHOH.

(5) FISCHER, *D. chem. Ges.*, 1880, t. **13**, p. 1104; *Lieb. Ann.*, 1883, t. **211**, p. 214.

(6) EKECRANTZ et AHLQUIST, *Arkiv. Kemi, Mineral, Geol.*, 1908-1910, t. **3**, n° 13.

(7) Voir à ce sujet la polémique avec POPOVICI, *D. chem. Ges.*, 1907, t. **40**, p. 2562; 1908, t. **41**, p. 1851; 1910, t. **43**, p. 2606.

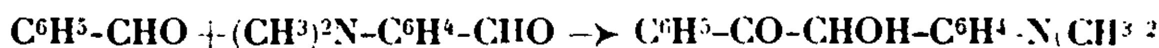
(8) STAUDINGER, *D. chem. Ges.*, 1913, t. **46**, p. 3535.

$C^6H^4.N(CH^3)^2$, mais dont on a tout récemment prouvé (9) d'une manière péremptoire que c'est l'isomère $C^6H^5.CHOH.CO.C^6H^4N(CH^3)^2$.

Staudinger admit que cette particularité de comportement de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde de ne pouvoir former de benzoïne simple doit être due à ce que cette aldéhyde ne peut exister que seulement sous l'une des deux formes qui sont nécessaires pour que la condensation benzoïnique se produise, à savoir une forme possédant un atome d'H suffisamment mobile et une autre possédant un carbonyle fortement non saturé comme on peut le figurer par les schémas suivants :



Se basant alors sur la faible oxydabilité de la diméthylaminobenzaldéhyde comparée à celle de la benzaldéhyde et d'autre part, sur sa forte réactivité avec le diphénylcétène et avec le chlorure d'acétyle, particularité qu'il estimait due à ce que l'aldéhyde aminée ne prend facilement que la première de ces deux formes, il admit que la réaction mixte exposée ci-dessus avait lieu d'après le schéma suivant :



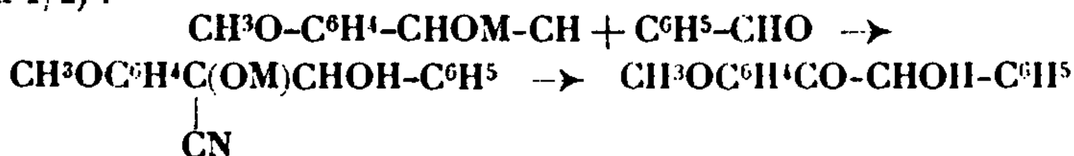
Or, comme nous venons de le dire, la benzoïne ainsi formée possède la formule inverse $C^6H^5.CHOH.CO.C^6H^4.N(CH^3)^2$; d'où il faudrait conclure au contraire que la seule forme instable que prenne la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde est la forme Ar.CO—H, ce qui impliquerait l'impossibilité pour cette aldéhyde de donner une cyanhydrine dont on sait que la formation est indispensable pour la condensation benzoïnique.

Mais cette interprétation que nous discuterons plus loin n'est pas la seule que l'on puisse envisager. Lapworth (10), dès 1903, a proposé d'interpréter la condensation benzoïnique comme résultant de l'action d'une molécule de benzaldéhyde sur une de benzaldéhydecyanhydrine, celle-ci fournissant à la précédente son atome d'hydrogène devenu mobile, comme il l'est dans le cyanure de benzyle. Cette interprétation a été adoptée par Bredig et Stern (11), en 1904, dans leur étude cinétique de la condensation benzoïnique, ainsi que tout récemment par Hodgson (12) dans ses recherches concernant l'influence qu'exercent sur cette réaction les divers radicaux substituants. Or l'étude des benzoïnes mixtes devrait permettre de fournir une vérification expérimentale d'une telle hypothèse. En effet, on conçoit que la structure des benzoïnes mixtes ainsi formées

(9) JENKINS, BIGELOW et BUCK, *Am. chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 5198.
(10) LAPWORTH, *Chem. Soc. London*, 1903, t. **83**, p. 1004.
(11) BREDIG et STERN, *Zeit. électroch. Ch.*, 1904, t. **10**, p. 582; STERN, *Zeit. f. physik. chem.*, 1905, t. **50**, p. 513.
(12) HODGSON et ROSENBERG, *Chem. Soc. London*, 1930, p. 14.

sera différente suivant que l'on aura fait réagir une des aldéhydes sur la cyanhydrine de l'autre ou vice versa.

Or, cette vérification a précisément été réalisée par Horbye (13). En faisant réagir la benzaldéhyde sur la cyanhydrine calcique de l'anisaldéhyde, Horbye a obtenu l'anisobenzoïne et non la benzoanisoïne. La réaction s'est donc effectuée comme l'envisage Lapworth, avec formation d'une benzoïne dans laquelle le groupe carbonyle se trouve du côté du radical de la cyanhydrine initiale (M = K ou Ca 1/2) :



$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CHOM\text{-}CH + C^6H^5\text{-}CHO \rightarrow$$

$$CH^3OC^6H^4C(OM)(CN)CHOH\text{-}C^6H^5 \rightarrow CH^3OC^6H^4CO\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$$

Par contre, toujours d'après Horbye, l'action de l'anisaldéhyde sur la cyanhydrine calcique de la benzaldéhyde ne donnerait lieu à aucune condensation benzoïnique. Tout se passe comme si l'aldéhyde anisique ne pouvait que difficilement prendre la forme réactionnelle Ar.CH-O qui doit fixer l'hydrogène de la cyanhydrine. Or ce que nous savons de la formation de l'anisoïne dont les rendements sont toujours médiocres nous montre que l'un des deux termes de la réaction (aldéhyde et sel de sa cyanhydrine) n'a pas la même réactivité que les deux termes correspondants envisagés dans la formation de la benzoïne, dont les rendements peuvent atteindre jusqu'à 90 0/0.

Quoi qu'il en soit de ces diverses hypothèses, on ne peut méconnaître l'influence remarquable qu'exerce sur la condensation benzoïnique la nature des radicaux cycliques présents dans les aldéhydes mises en réaction, influence qui se manifeste non seulement en ce qui concerne les rendements des réactions conduisant aux benzoïnes simples, mais aussi en ce qui concerne la nature des produits formés au cour de la préparation des benzoïnes mixtes.

Avant de chercher à discuter les causes de cette influence, il importait d'étudier un certain nombre de faits, ceux jusqu'ici connus étant relativement peu nombreux et, pour quelques-uns d'entre eux, insuffisamment précis par suite de la nécessité, dans certains cas, de recourir à des séparations pénibles et de procéder dans chaque cas à l'identification rigoureuse des produits ainsi isolés. Nous ne croyons pas avoir encore réalisé un nombre de faits suffisants pour émettre des conclusions définitives; toutefois nous avons tenu, dès maintenant, à envisager dans cette étude comparative l'influence des divers radicaux en prenant comme guide une des propriétés de ces radicaux qui ont été jusqu'ici le mieux étudiées, à savoir la capacité affinitaire.

(13) Horbye. Thèse inaugurale, Dresde, 1917. Cette thèse n'ayant, croyons-nous, fait l'objet d'aucune publication dans un périodique de chimie nous n'en avons eu connaissance que depuis la parution du mémoire de Brass c'est-à-dire après la publication de nos résultats. Certaines conclusions de Green et Robinson, *Chem. Soc. London*, 1922, t. **121**, p. 2182; 1926, t. **129**, p. 328, concordent avec celles de Horbye.

Les cas examinés par nous et dont quelques-uns avaient déjà été envisagés par d'autres auteurs qui ne s'étaient pas préoccupé d'ailleurs de l'influence des radicaux substituants, sont au nombre de sept; ils ont conduit aux résultats résumés ci-après :

Aldéhydes condensées	Benzoïnes formées
I. Benzaldéhyde et *o*-méthoxy-benzaldéhyde	C^6H^5-CO-CHOH-$C^6H^4OCH^3$
II. Benzaldéhyde et *m*-méthoxy-benzaldéhyde	*m*-CH^3O-C^6H^4-CO-CHOH-C^6H^5 C^6H^5-CO-CHOH-C^6H^4-OCH^3-*m*
III. Benzaldéhyde et anisaldéhyde	*p*-$CH^3OC^6H^4$-CO-CHOH-C^6H^5
IV. Benzaldéhyde et pipéronal	CH^2O^2-C^6H^3-CO-CHOH-C^6H^5
V. Benzaldéhyde et furfural	C^4H^3O-CO-CHOH-C^6H^5
VI. Anisaldéhyde et *o*-méthoxy-benzaldéhyde	*p*-$CH^3OC^6H^4$-CO-CHOH-C^6H^4O-CH^3-*o*
VII. Anisaldéhyde et pipéronal	*p*-CH^3O-C^6H^4-CO-CHOH-$C^6H^3O^2$-CH^2 *p*-CH^3O-C^6H^4-CHOH-CO-$C^6H^3O^2$-CH^2

On voit que dans les deux seuls cas (II et VII) où il y a formation des deux benzoïnes mixtes isomères, les radicaux Ar et Ar′ ont des capacités affinitaires voisines : phényle et *m*-méthoxyphényle, anisyle et pipéronyle. D'autre part, dans les cinq autres cas, où il y a formation d'une benzoïne mixte unique, on observe que, pour quatre d'entre eux (III, IV, V et VI), les radicaux Ar′ au voisinage duquel se place le groupe carbonyle sont ceux dont la capacité affinitaire est la plus forte; c'est seulement dans le premier de ces cinq cas qu'on observe à cet égard une exception puisque le carbonyle se place à côté du C^6H^5 dont la capacité affinitaire est considérée comme plus faible que celle du radical orthométhoxyphényle.

Ainsi à quelques réserves près, ces résultats nous permettent de tirer des conclusions préliminaires, non seulement en ce qui concerne la formation des *benzoïnes mixtes*, mais aussi celle des *benzoïnes simples*.

En ce qui concerne ces dernières, il semble que pour les aldéhydes ArCHO dont les radicaux Ar sont à très forte capacité affinitaire, les rendements en benzoïne simple sont nettement inférieurs. En ce qui concerne les *benzoïnes mixtes*, les conclusions qu'on peut tirer sont de deux ordres; d'une part, quand les radicaux des deux aldéhydes en présence sont de capacités affinitaires très différentes, il se forme une benzoïne mixte unique dans laquelle le groupe carbonyle est voisin du radical à forte capacité affinitaire; d'autre part, quand ces radicaux sont de capacités affinitaires sensiblement identiques ou voisines, il se forme les deux benzoïnes mixtes prévues par la théorie. Ces conclusions comportent, nous l'avons vu, quelques exceptions; de plus les faits sur lesquels elles sont basées sont peut-être encore trop peu nombreux pour que l'on puisse les adopter d'une manière définitive. Néanmoins, elles cons-

tituent en première approximation une base suffisante pour les discussions futures.

1. *Condensation de la benzaldéhyde et de l'o-méthoxybenzaldéhyde. Formation d'o-méthoxyphénylbenzoylcarbinol.*



o-$CH^3OC^6H^4$-CHOH-CO-C^6H^5

La condensation de la benzaldéhyde et de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde nous a fourni, à côté de très petites quantités de benzoïne, de l'*o*-méthoxyphénylbenzoycarbinol que nous avons identifié par comparaison directe avec le produit obtenu par nous en faisant agir, selon les indications de Teresaka et Asahina, le bromure de magnésium phényle sur la cyanhydrine de l'aldéhyde. La structure de ce cétol a été également prouvée, d'une part, en effectuant uue hydrogénation ménagée qui le transforme en *o*-méthoxyphényl acétophénone dont la semicarbazone fusible à 179-180° a été identifiée avec celle préparée par Pernot (14); d'autre part, en le traitant par la potasse alcoolique qui en provoque la coupure avec formation d'acide benzoïque. Dans un récent mémoire, **Brass** (15) admet également cette structure, alors qu'antérieurement, se fondant sur des conclusions théoriques qui semblaient découler des travaux publiés par Horbye (16), en 1917, il avait admis la formule isomère.

1. *Mode opératoire.* — On dissout 4,5 g. de CNK dans 30 cc. d'eau, puis on ajoute 40 cc. d'alcool, enfin 16 g. d'*o*-méthoxybenzaldéhyde et 13 g. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillée soit une demi-molécule de CNK pour une molécule de chacune des aldéhydes. On chauffe au bain-marie pendant deux heures et on verse ensuite le contenu du ballon dans un cristallisoir. Il se dépose ainsi par refroidissement quelques petits cristaux fusibles à 133-134° qu'on a caractérisés comme étant de la benzoïne. Après séparation de ces cristaux, le liquide, qui contient une certaine quantité d'aldéhydes n'ayant pas réagi, est soumis, soit à un traitement au bisulfite de sodium, soit à un entraînement à la vapeur d'eau. Dans le premier cas, il se forme une combinaison bisulfitique solide qu'on essore et dont on épuise à l'éther aussi bien la partie liquide que la partie solide; les solutions éthérées sont lavées, séchées, puis évaporées ; le résidu d'évaporation est alors transformé comme il est dit ci-dessous en semi-carbazone. Dans le second cas, le produit de la réaction est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau qui sépare les aldéhydes non entrées en réaction; le produit huileux resté dans le ballon, après avoir été, s'il y a lieu, extrait à l'éther, est traité à froid par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium ; il se forme un abondant précipité constitué de fines aiguilles de semicarbazone;

(14) Pernot, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1929. Imprimerie de l'Atelier de Construction de Puteaux.

(15) Brass, *D. ch. G.*, 1931, t. **64**, p. 503; Brass, Willig, Hansen, *id.* 1930, t. **63**, p. 2615.

(16) Horbye, *loc. cit.*

après essorage et dessiccation, on obtient pour les quantités ci-dessus 30 gr. de semicarbazone. Celle-ci est recristallisée dans l'alcool et à nouveau essorée. Elle fond directement à 175-176° comme la semicarbazone obtenue à partir du cétol préparé synthétiquement; de plus dans les eaux-mères nous n'avons pu isoler aucun autre produit. On soumet alors cette semicarbazone à l'hydrolyse en la chauffant avec de l'acide sulfurique à 5 ou à 20 0/0; après un quart d'heure d'ébullition on laisse refroidir et on épuise à l'éther; la solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre; par évaporation lente, il se dépose un produit qu'on fait recristalliser dans l'éther de pétrole et qui fond à 58°; il est identique à l'*o*-méthoxyphénylbenzoylcarbinol obtenu par Asahina et Teresaka (17) et que nous avons préparé comme il est dit plus loin en recourant au procédé indiqué par ces auteurs.

Analyse. — Subst., 0gr,1745; CO^2, 0gr,4718; H^2O, 0gr,0851. — Trouvé : C 0/0, 73,73; H 0/0, 5,41. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^3$: C 0/0, 74,38; H 0/0, 5,78.

Semicarbazone. — Préparée à partir du produit purifié et après recristallisation dans l'alcool, cette semicarbazone fond à 175-176°.

2. *Préparation de l'o-méthoxyphénylbenzoylcarbinol d'après Asahina et Teresaka.* — On fait agir une solution concentrée du cyanure de potassium sur la combinaison bisulfitique de l'*o*-méthoxybeuzaldéhyde; on traite par un excès d'eau et on épuise à l'éther; on obtient une solution éthérée contenant 46 g. de cyanhydrine de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde; on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on l'ajoute peu à peu à une solution de bromure de magnésium phényle préparée avec 30 g. de Mg et 196 g. de bromobenzène; après chauffage au bain-marie, on décompose à la façon habituelle par l'eau et l'acide sulfurique dilué. On épuise à l'éther et on entraîne à la vapeur d'eau le résidu d'évaporation des éthers. La partie non entraînée, isolée par épuisement à l'éther, est distillée sous 12 mm. entre 212 et 220°, Après refroidissement le liquide distillé se prend en masse. Les cristaux, dissous dans l'éther de pétrole bouillant, cristallisent par refroidissement et fondent à 58°.

Comme l'avaient déjà observé Asahina et Teresaka, nous avons constaté que par chauffage à l'ébullition pendant un quart d'heure avec la liqueur de Fehling, il y a transformation du cétol en dicétone correspondante, l'*o*-méthoxybenzile fusible à 75-76°.

3. *Action de la potasse alcoolique sur l'o-méthoxyphénylbenzoylcarbinol : formation d'acide benzoïque.* — Dans 20 g. de potasse alcoolique au 1/5, on ajoute 2 g. de cétol; on chauffe à reflux pendant 4 heures. On jette le tout dans l'eau et on lave plusieurs fois à l'éther. Les eaux alcalines sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique et épuisées à l'éther. Les éthers séchés et distillés fournissent environ 0g,8 d'acide benzoïque que l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

4. *Hydrogénation ménagée de l'o-méthoxyphénylbenzoylcarbinol.* — On dissout 2 g. d'*o*-méthoxyphénylbenzoylcarbinol dans 6 gr.

(17) Asahina et Teresaka, *J. Ph. Soc. Jap.*, 1923, t. 494, p. 219.

d'alcool à 95°, on ajoute 2 g. de zinc pur. On fait passer jusqu'à disparition du zinc un courant de gaz chlorhydrique desséché par passage à travers de l'acide sulfurique concentré. L'opération dure 1 heure à 1 h. 1/2. On ajoute alors 300 cc. d'eau et on chauffe le tout 4 heures au bain-marie. On épuise à l'éther, on lave ces éthers à l'eau, puis on les sèche et on les distille. Le résidu est mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Au bout de quelques heures il se dépose une semicarbazone qui recristallisée fond à 179-180° et est identique à l'*o*-méthoxyphénylacétophénone préparée dans notre laboratoire par Pernot (*loc. cit.*).

II. *Condensation de la benzaldéhyde et de la m-méthoxybenzaldéhyde. Formation des deux benzoïnes mixtes isomères.*

La condensation de la benzaldéhyde et de la *m*-méthoxybenzaldéhyde nous a fourni un produit cristallisé dont il ne nous a pas été possible d'isoler à l'état pur l'une ou l'autre des deux benzoïnes possibles. Mais ce mélange brut fusible vers 80° a été traité par la potasse alcoolique et nous avons pu isoler deux produits acides qui ont été reconnus comme de l'acide benzoïque et de l'acide *m*-méthoxybenzoïque. Nous croyons donc pouvoir conclure que la condensation des deux aldéhydes précitées a donné lieu à la formation de deux benzoïnes mixtes, le benzoyl-*m*-méthoxyphénylcarbinol $C^6H^5.CO.CHOH.C^6H^4OCH^3$ *m* et le *m*-méthoxybenzoylphénylcarbinol C^6H^5 $CHOH.CO.C^6H^4OCH^3$ *m*.

1. *Mode opératoire.* — A 8 g. de cyanure de potassium dissous dans 56 cc. d'eau, on ajoute 81 cc. d'alcool puis 26 g. de benzaldéhyde et 36 g. de *m*-méthoxybenzaldéhyde. On chauffe pendant 2 heures, puis on entraîne le produit à la vapeur. Le produit non entraîné après épuisement à l'éther et évaporation est mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Il se forme peu à peu une précipitation d'aiguilles cristallisées. Après recristallisation dans l'alcool, ces aiguilles fondent à 184°; malgré plusieurs purifications dans divers solvants, il ne nous a pas été possible d'en élever le point de fusion. Nous avons alors essayé de régénérer les produits cétoliques purs à partir du mélange de semicarbazones. Pour cela, nous avons essayé l'action hydrolysante des différentes dilutions. Avec l'acide sulfurique à 5 0/0, il ne nous a pas été permis de régénérer le produit cétolique et nous avons retrouvé la semicarbazone non transformée. Par contre, en chauffant cette semicarbazone avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, nous avons obtenu un produit blanc qui réduit la liqueur de Fehling et qui fond vers 83°. Ce produit semble être un mélange de plusieurs substances; mais ne semble pas contenir de benzoïnes simples. Nous l'avons alors fait cristalliser un certain nombre de fois et nous avons pu obtenir un produit blanc fusible à 99-102° et réduisant toujours la liqueur de Fehling. Cette substance était peu abondante; nous l'avons traitée par de la potasse alcoolique afin d'en provoquer la scission.

2. *Traitement par la potasse alcoolique du produit fusible à 99-102°.* — A 1 g. de substance on ajoute 10 g. de potasse alcoolique à 20 0/0 et l'on chauffe à reflux au bain-marie pendant 4 h. Le produit est versé dans l'eau et on lave à l'éther. Les eaux sont acidifiées par l'acide chlorhydrique et épuisées à l'éther. Les éthers séchés et évaporés laissent déposer de fines aiguilles à partir desquelles il a été possible de séparer de l'acide benzoïque soluble dans l'eau et fusible à 124° après cristallisation ainsi que des traces d'acide *m*-méthoxybenzoïque fusible à 110°.

3. *Traitement par la potasse alcoolique du produit brut fusible à 80°.* — Cette substance a été traitée comme la précédente et on a pu isoler un mélange d'acide benzoïque et d'acide méta-méthoxybenzoïque.

III. *Condensation de la benzaldéhyde et de l'anisaldéhyde. Formation d'anisoyl phénylcarbinol* (anisobenzoïne).


p-$CH^3O-C^6H^4-CO-CHOH-C^6H^5$

La condensation benzoïnique des aldéhydes benzoïque et anisique a déjà été réalisée par Eckecrantz et Ahlquist (*loc. cit.*) qui ont isolé un cétol fusible à 105-106° dont ils n'ont pas établi la constitution et qu'ils ont désigné sous le nom de benzanisoïne. L'un de nous, en collaboration avec Mc Kenzie, E. M. Luis et P. Weill (18) a effectué à nouveau (2) cette condensation et obtenu le même produit fusible à 105°,5-106°,5 qui a été reconnu comme le *p*-méthoxybenzoylphénylcarbinol; il conviendrait donc en suivant la nomenclature de Buck, d'appeler cette substance anisobenzoïne et non benzoanisoïne. La constitution de cette benzoïne mixte étant bien établie, nous n'avons étudié à nouveau la condensation benzoïnique des aldéhydes benzoïque et anisique que dans le but d'essayer d'en améliorer les rendements et de rechercher la présence possible du cétol isomère la benzoanisoïne fusible à 100-101° (19).

1. *Mode opératoire.* — On dissout 12 gr. de cyanure de potassium dans 80 cc. d'eau et 115 cc. d'alcool; on ajoute 40 gr. de benzaldéhyde et 52 gr. d'anisaldéhyde. On chauffe pendant 1 h. 1/2 au bain-marie et on verse le contenu du ballon dans un cristallisoir. Après quelques heures le tout se prend en masse; on essore et on purifie par cristallisation dans l'alcool; l'anisobenzoïne est ainsi obtenue en aiguilles fusibles à 105-106° avec un rendement de 90 0/0. L'examen des eaux mères ne nous a pas permis d'isoler d'autre substance que l'anisobenzoïne.

Comme l'ont noté les auteurs précités (Mc Kenzie, M. Tiffeneau, etc.) la semicarbazone de l'anisobenzoïne fond à 185-186° et l'oxime à 136-138°.

(18) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1929, t. 45, p. 414.

(19) Cette condensation a été également effectuée par Hornye dans des conditions très variées, notamment en faisant agir la benzaldéhyde sur les sels calcique ou potassique de la cyanhydrine de l'anisaldéhyde, mais nous n'avons eu connaissance de ce travail que par le mémoire de Brass postérieur à l'exposé de nos recherches dont les résultats préliminaires ont été communiqués en juin 1930.

2. *Action de la potasse alcoolique sur l'anisobenzoïne.* — On ajoute 20 gr. de potasse alcoolique à 20 0/0,5 gr. de cétol ; on chauffe à reflux pendant 4 heures. On jette le tout dans l'eau, on lave plusieurs fois à l'éther. Les eaux alcalines sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique et épuisées à l'éther. Les éthers séchés et distillés fournissent 3 gr. d'acide anisique que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

IV. *Condensation de la benzaldéhyde et du pipéronal. Formation de pipéronylphénylcarbinol* (pipérobenzoïne).



$CH^2O^2\text{-}C^6H^3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$

La condensation de la benzaldéhyde et du pipéronal nous a fourni, à côté d'une petite quantité de benzoïne, la pipérobenzoïne dont la structure a été prouvée, d'une part, en réalisant par réduction sa transformation en benzylpipéronylcétone $CH^2O^2.C^6H^3.CO.CH^2.C^6H^5$, qui fond à 91-92° (semicarbazone fusible à 171°) et qu'on peut également obtenir par oxydation sulfochromique de l'alcool correspondant ; d'autre part, en traitant ce cétol par la potasse alcoolique qui scinde la molécule entre le CO et le CH^2 et fournit ainsi de l'acide pipéronylique et non de l'acide benzoïque. En définitive, la seule benzoïne mixte qui se forme dans cette condensation est la pipérobenzoïne fusible à 120°. Bien que nous ayons opéré dans des conditions assez différentes dont nous rapportons ci-après un exemple, nous n'avons jamais isolé la benzoïne mixte isomère, la benzopipéroïne que Jenkins, Bigelow et Buck (20) croient avoir isolée à côté de la précédente et qu'ils décrivent comme fusible à 120°, alors qu'ils décrivent la pipérobenzoïne fusible à 110°. Horbye (*loc. cit.*) qui a également obtenu la pipérobenzoïne, mais dont nous n'avons connu que récemment le travail, ne signale que cette seule pipérobenzoïne qu'il décrit fusible à 115°, point de fusion également obtenu par Brass (*loc. cit.*).

1. *Mode opératoire.* a) 1er *essai.* — On dissout 5 g. de cyanure de potassium dans 60 cc. d'eau, on ajoute 60 cc. d'alcool, puis 15 g. de pipéronal et 10^gr,6 d'aldéhyde benzoïque. On chauffe au bain-marie pendant 2 heures puis on verse le contenu du ballon dans un cristallisoir où le tout se prend en masse par refroidissement. Après essorage, on obtient une substance fusible vers 108° que l'on fait cristalliser dans l'alcool à 95° ; si l'on a mis suffisamment d'alcool on obtient du premier jet un produit fusible à 120° qu'on a caractérisé comme de la pipérobenzoïne. Par évaporation lente des eaux-mères alcooliques on isole alors un produit qui fond vers 108-110° ; celui-ci est à nouveau cristallisé plusieurs fois dans l'alcool. Dans les premières cristallisations on peut séparer quelques gr. de pipérobenzoïne fusible à 120-121°. Enfin dans les dernières eaux mères on isole un produit dont le point de fusion monte lentement par des cristallisations répétées et atteint peu à peu 124-126°. Une dernière cristallisation dans l'alcool permet

(20) Jenkins, Bigelow et Buck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 5198.

d'obtenir de fines aiguilles fusibles à 129-130°; mélangées à de la benzoïne pure elles n'abaissent pas le point de fusion de cette dernière.

Ainsi dans la condensation de la benzaldéhyde avec le pipéronal, effectuée dans les conditions ci-dessus, il se forme deux substances l'une moins importante la benzoïne, l'autre en quantité prépondérante la pipérobenzoïne fusible à 120-121°.

b) 2° *Essai.* — On dissout 6 gr. de cyanure de K dans 7 à 8 fois leur poids d'eau, on ajoute 30 gr. de pipéronal et 21 gr. d'aldéhyde benzoïque, puis la plus petite quantité d'alcool nécessaire pour homogénéiser le mélange. On chauffe au B.-M. pendant 2 heures, puis on verse le tout dans un cristallisoir; par refroidissement la benzoïne formée cristallise presque en totalité. Cet essai nous a fourni 12 gr. de pipérobenzoïne pure fusible à 120-121° et 9 gr. d'un produit fusible à 102°, à partir duquel il a été possible de récupérer, d'une part 3 gr. de pipérobenzoïne, d'autre part 1 gr. d'aig. fusibles à 130° et constituées par de la benzoïne et enfin quelques grammes d'un produit fusible vers 110° et constitué par un mélange de benzoïne et de pipérobenzoïne.

Ainsi ces deux essais sont tout à fait concordants; dans la condensation de la benzaldéhyde et du pipéronal il ne se forme en dehors de la benzoïne qu'une seule benzoïne mixte, la pipérobenzoïne. Le produit fusible à 120° peut être cristallisé soit dans l'alcool, soit dans le benzène. Il est formé de cristaux d'apparence amorphe qui réduisent facilement à chaud la liqueur de Fehling.

Analyse. — Subst., 0gr,1591; CO^2, 0gr,408; H^2O, 0gr,070; H 0/0, 4,88; C 0/0, 69,93. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O^4$: C 0/0, 70,31; H 0/0, 4,68.

Semicarbazone. — La pipérobenzoïne pure mélangée en solution alcoolique avec une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide fournit peu à peu des aiguilles qui se déposent et qui, après cristallisation dans l'alcool, fondent à 181-182°.

Oxime. — Introduite dans une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate d'hydroxylamine, la pipérobenzoïne fournit peu à peu une oxime en fines aiguilles qui, après recristallisation dans l'alcool, sont fusibles à 156°.

2. *Hydrogénation de la pipérobenzoïne : formation de benzylpipéronylcétone.* — On dissout 2gr,5 de pipérobenzoïne dans 6 gr. d'alcool et on ajoute 2 gr. de zinc, puis on fait passer un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à disparition du métal. On ajoute alors 250 cc. d'eau et on chauffe 1 h. au B.-M. Le liquide refroidi est épuisé à l'éther et les éthers sont séchés puis évaporés. Sur le résidu de cette évaporation on fait agir une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazone. On obtient une semicarbazone fusible à 171° que nous avons identifiée avec la semicarbazone de la benzylpipéronylcétone préparée par une autre voie, à savoir par oxydation sulfochromique de l'alcool secondaire correspondant dont la préparation sera décrite dans un prochain mémoire.

Dosage d'azote (Dumas) *de la semicarbazone de la benzylpipéronylcé-*

tone. — Subst., 0gr,1065; azote 13 cc. sous 757 mm. à 17°. — Trouvé : N 0/0, 14,57. — Calculé pour $C^9H^{15}O^3$: N 0/0, 14,14.

3. *Oxydation de la pipérobenzoïne.* — On chauffe à reflux 2 gr. de pipérobenzoïne avec 20 cc. de liqueur de Febling. La solution refroidie est épuisée à l'éther. Les éthers sont évaporés. Les cristaux obtenus constitués par le benzopipérile (Brass, *loc. cit.*) sont recristallisés dans l'alcool et fondent alors à 117-118°.

4. *Action de la potasse alcoolique sur la pipérobenzoïne.* — On dissout 2 gr. de pipérobenzoïne dans 30 cc. de potasse alcoolique et l'on chauffe au B.-M. à reflux. Le produit est alors versé dans un excès d'eau. Après lavage à l'éther, les eaux sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique et épuisées par l'éther. Les éthers évaporés laissent déposer de l'acide pipéronylique fusible à 220°.

V. — *Condensation de la benzaldéhyde et du furfural Formation de furoylphénylcarbinol* (furobenzoïne).



$C^4H^3O\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$

La benzaldéhyde et le furfural ont été condensés dans des conditions analogues à celles employées par Fischer en 1883, et nous avons, à côté de traces de benzoïne, pu isoler, comme lui, une benzoïne mixte fusible à 137-139°, dont nous verrons que c'est le furoylphénylcarbinol ou furobenzoïne (21); toutefois nous n'avons pas pu caractériser la présence de son isomère la benzofuroïne, dont Fischer avait admis la formation possible et dont nous savons par Asahina et Teresaka, qui l'ont préparé par une toute autre voie, quels sont ses caractères typiques, notamment son point de fusion qui est de 119°. Le travail des auteurs japonais, qui a précédé le nôtre de quelques années, a grandement facilité nos recherches et nous a permis, sans que nous ayons eu à faire les identifications habituelles, de conclure avec sécurité, que la condensation de la benzaldéhyde et du furfural ne fournit qu'une benzoïne mixte, la furobenzoïne. Nous en avons préparé la semicarbazone et l'oxime et nous avons réalisé sa transformation en furobenzile, puis, par l'intermédiaire de ce dernier, en acide furobenzilique.

1. *Mode opératoire.* — On dissout 4 gr. de cyanure de potassium dans 80 cc. d'eau, on ajoute 18 gr. de furfural et 20 gr. d'aldéhyde benzoïque puis 60 cc. d'alcool. On chauffe au B.-M. à reflux pendant 2 h. et l'on verse le tout dans un cristallisoir. Il se forme un précipité abondant qu'on fait cristalliser dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole; on obtient ainsi deux produits, l'un fusible à 135° (6 gr.), la furobenzoïne, l'autre (4 gr.) fusible à 109° et dont on a pu par des cristallisations fractionnées isoler un peu de benzoïne fusible à 132° et de furobenzoïne.

La furobenzoïne traitée dans les conditions habituelles par la

(21) Fischer, *Lieb. Ann.*, 1883, t. **211**, p. 288, qui n'en avait pas précisé la structure la désignait sous le nom de benzofuroïne; si l'on adopte la nomenclature de Buck il convient plutôt de l'appeler furobenzoïne.

semicarbazide ou par l'hydroxylamine fournit une *semicarbazone* fusible à 192-193° et une *oxime* fusible à 165-166°.

Dosage d'azote de l'oxime (Microkjeldahl). — Subst., 0gr,015; N, 1gr,016 soit N 0/0, 6,77. — Calculé pour $C^{12}H^{11}O^{3}N$: N 0/0, 6,45.

2. *Oxydation de la furobenzoïne.* — On introduit 1 gr. de furobenzoïne dans 15 cc. de liqueur de Fehling et l'on chauffe au B.-M. pendant 1/2 h. environ. On dilue alors dans un excès d'eau et on épuise à l'éther. Les éthers, après lavage avec de la soude sont séchés et évaporés. Ils laissent déposer un produit fusible à 41° qui est constitué par le furobenzile $C^4H^3O.CO.CO.C^6H^5$. Les eaux alcalines sont acidifiées et épuisées à l'éther; l'évaporation de celui-ci laisse un produit acide qui est l'acide benzofurylique fusible à 108°.

VI. — *Condensation de l'aldéhyde anisique et de l'aldéhyde o-méthoxybenzoïque. Formation de p-anisoyl-o-méthoxyphénylcarbinol.*



p-$CH^3O-C^6H^4-CO-CHOH-C^6H^4-OCH^3$-*o*

La condensation de ces deux aldéhydes nous a fourni avec un assez bon rendement (70 0/0) un produit fusible à 101-102° qui a été identifié avec le *p*-anisoyl-o-méthoxyphénylcarbinol que nous avons préparé d'après les indications d'Asahina et Teresaka, par action du bromure de magnésium anisyle sur la cyanhydrine de l'o-méthoxybenzaldéhyde.

Au surplus nous avons confirmé cette structure en traitant la benzoïne mixte ainsi formée par la potasse alcoolique et nous n'avons isolé comme unique produit acide, que l'acide anisique. Ainsi la condensation étudiée ici conduit à une seule benzoïne mixte dont le carbonyle se trouve du côté du radical anisyle.

1. *Mode opératoire.* — On dissout 8 gr. de cyanure de potassium dans 30 cc. d'eau, on ajoute 20 gr. d'aldéhyde anisique et 20 gr. d'aldéhyde *o*-méthoxybenzoïque puis 40 cc. d'alcool. On chauffe le tout pendant 2 h. au B.-M. à reflux. On entraîne à la vapeur d'eau. Le produit non entraîné est épuisé à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés; le résidu est solide; après cristallisation dans l'alcool il fond à 101-102° (au bain de mercure fusion 96-97°). On l'a identifié avec le *p*-anisoyl-*o*-méthoxyphénylcarbinol, préparé synthétiquement comme il sera décrit plus loin.

Traité dans les conditions habituelles par la semicarbazide ou par l'hydroxylamine ce cétol fournit une *semicarbazone* fusible à 204° et une *oxime* fusible à 138-139°.

Dosage d'azote de l'oxime (Microkjeldahl). — Subst., 0gr,014; N, 0gr,616 soit N 0/0, 4,4. — Calculé pour $C^{16}H^{17}O^{4}N$: N 0/0, 4,19.

2. *Préparation du p-anisoyl-o-méthoxyphénylcarbinol d'après Asahina et Teresaka.* — Dans un ballon contenant 200 cc. d'éther anhydre et 21 gr. de magnésium, on fait tomber peu à peu 145 gr. de bromoanisol, puis quand la réaction est terminée 30 gr. de cyanhydrine de l'aldéhyde *o*-méthoxybenzoïque elle-même en disso-

lution dans l'éther anhydre. Le produit de la réaction est décomposé à la façon habituelle par la glace et l'acide sulfurique dilué. On épuise à l'éther; les éthers sont séchés et évaporés. Le résidu est distillé dans le vide et passe entre 230-260° sous 15 mm. La portion qui distille vers 240-250° cristallise par refroidissement et fournit des cristaux fusibles à 107-108° qui constituent le *p*-anisoyl-*o*-méthoxyphénylcarbinol.

Analyse. — Subst., 0gr,169; CO^2, 0gr,4383; H^2O, 0gr,0941; C 0/0, 70,73 H 0/0, 6,18. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^4$: C 0/0, 70,58; H 0/0, 5.8 ;.

3. *Oxydation du p-anisoyl-o-méthoxyphénylcarbinol.* — Dans un petit ballon on introduit 10 cc. de liqueur de Fehling et 2 gr. de la benzoïne mixte. On chauffe à reflux pendant 1/2 heure. Après refroidissement on ajoute un excès d'eau et on épuise à l'éther. Les éthers séchés et évaporés laissent déposer un produit fusible à 105° qui est constitué par le diméthoxy-2.4'-benzile : $4'.CH^3O.C^6H^4.CO.CO.C^6H^4CH^3O-2$.

4. *Action de la potasse alcoolique sur le p-anisoyl-o-méthoxyphénylcarbinol.* — On chauffe pendant 2 heures au B.-M. à reflux 3 gr. du cétol avec 30 cc. de potasse alcoolique au 1/5; le tout est versé dans l'eau et on lave à l'éther; les eaux alcalines sont décantées, acidifiées et épuisées à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. Le résidu cristallise par refroidissement; il est constitué par de l'acide anisique fusible à 185°.

VII. — *Condensation de l'anisaldéhyde et du pipéronal. Formation probable des deux benzoïnes mixtes isomères.*

La condensation de l'anisaldéhyde et du pipéronal dans les conditions décrites ci-après, nous a fourni de la pipéroanisoïne fusible à 110° et probablement un peu d'anisopipéroïne qu'il ne nous a pas été possible d'isoler à l'état pur. La structure de l'anisopipéroïne a été prouvée en traitant cette substance par la potasse alcoolique qui fournit, comme unique produit acide, l'acide pipéronylique. D'autre part en traitant par la potasse alcoolique un produit fusible à 75° que nous supposions être un mélange de deux benzoïnes mixtes, nous avons pu obtenir deux acides, l'acide pipéronylique et l'acide anisique, ce qui, en l'absence d'anisoïne, nous permet de conclure, en effet, à la présence d'une petite quantité d'anisopipéroïne.

1. *Mode opératoire.* — A 20 gr. de cyanure de potassium dissous dans 140 cc. d'eau, on ajoute 90 gr. d'aldéhyde anisique, 100 gr. de pipéronal et 150 cc. d'alcool. On chauffe à reflux au B.-M. pendant 1 h. 20. Le produit est ensuite entraîné à la vapeur d'eau. La partie non entraînée est isolée par épuisement à l'éther. Par évaporation de celui-ci et cristallisation du résidu dans l'alcool, on obtient l'anisopipéroïne pure fusible à 110-111°.

Analyse. — Subst., 0gr,1552; CO^2, 0gr,379; H^2O, 0gr,0685; C 0/0, 66,60; H 0/0, 4,90. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^5$: C 0/0, 67,13; H 0/0, 4,89.

Les eaux-mères alcooliques fournissent un produit fusible à 84-85°

à partir duquel ou isole encore un peu de pipéroanisoïne et enfin un produit fusible à 75° qui semble être constitué par un mélange de deux isomères anisopipéroïne et pipéroanisoïne.

Semicarbazone de la pipéroanisoïne. — 3 gr. de pipéroanisoïne fusible à 110°, sont traités par une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide; il se dépose bientôt une semiearbazone qui, recristallisée, fond à 188-189°.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0gr,109. — Volume d'azote : 12 cc. à 17° sous 761 mm.; N 0/0, 12,77. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^{5}N^{3}$: N 0/0, 12,24.

Cette semicarbazone chauffée au B.-M. avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 régénère la benzoïne mixte fusible à 110-111°.

2. *Oxydation de la pipéroanisoïne.* — On chauffe pendant 2 heures au B.-M. 2 gr. de pipéroanisoïne avec 10 cc. de liqueur de Fehling. Après refroidissement, on épuise à l'éther; par évaporation du solvant il se dépose un produit jaune fusible à 140° qui est constitué par le 4-méthoxy-3'.4'-méthylènedioxybenzile : (3'.4').$CH^2O^2.C^6H^4$.CO.CO.OCH^3.(4).

3. *Action de la potasse alcoolique sur la pipéroanisoïne pure ou mélangée de son isomère.* a) *Sur la pipéroanisoïne.* — Dans 30 cc. de potasse alcoolique au 1/5, on introduit 3 gr. de cétol et on chauffe au B.-M. Le tout est jeté dans un excès d'eau. Après lavage à l'éther, les eaux alcalines sont acidifiées et épuisées à l'éther. Les éthers sont distillés et par évaporation laissent un résidu cristallisé qui est l'acide pipéronylique fusible à 220°.

b) *Sur le mélange fusible à 75°.* — On opère comme ci-dessus. Les éthers provenant de l'épuisement des eaux-acides fournissent par évaporation un mélange d'acides dont le point de fusiou est de 170 à 175°; on peut, par cristallisation, isoler de l'acide anisique fusible à 185° et de l'acide pipéronylique fusible à 220°.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine.)

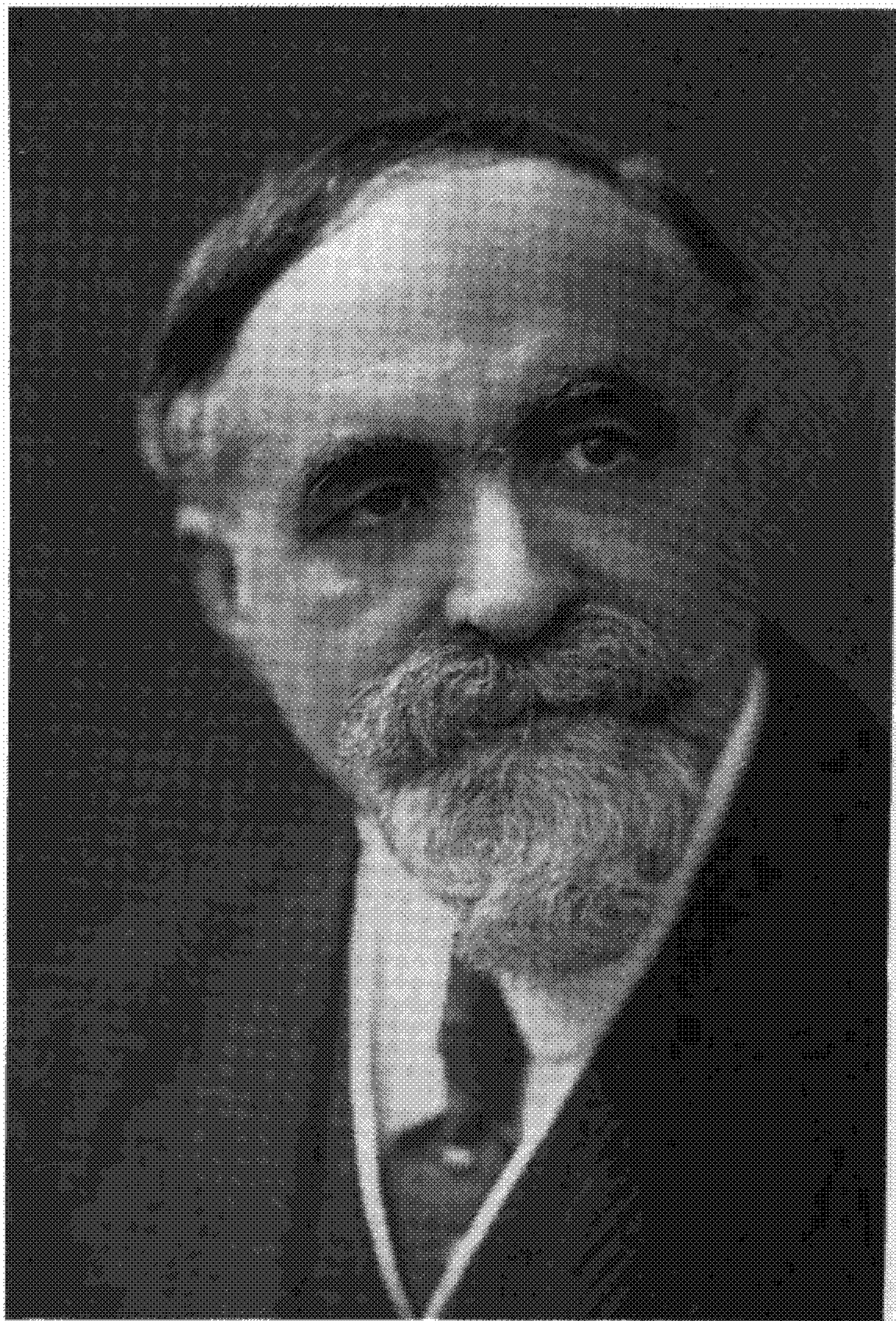
ERRATA

T. **47**; 1930, p. 455. 24° ligne, *lire* Cl 0/0 : 57,71, *au lieu de* : 59,71.

Page 456. 3e ligne, *lire* : 149°, *au lieu de* : 140°.

Page 456. 38e ligne, *lire* : « ne se troublent ». *au lieu de* : « ne se trouvent ».

Page 541, tableau II, 4e colonne, 1re ligne, *lire* : 1,0181. *au lieu de* : 1,0581.



(Photo Henri Manuel)

CHARLES MOUREU

(1863 - 1929)

CHARLES MOUREU

1863-1929

Par M. Ch. DUFRAISSE.

Le 13 juin 1929 s'éteignait à Biarritz, après une longue maladie, François-Charles-Léon Moureu, Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, Professeur au Collège de France, Grand Officier de la Légion d'Honneur.

Le deuil général où cet événement plongeait la Science française atteignait plus douloureusement que toute autre la Société Chimique de France, car elle perdait, dans la personne de son ancien Président, l'animateur par excellence de sa prospérité et de son rayonnement.

I

Charles Moureu naquit le 19 avril 1863, à Mourenx, petit village du Béarn. Dernier venu de sept enfants, dans une famille de cultivateurs peu fortunés, rien ne pouvait alors laisser prévoir la brillante destinée qui lui était promise, ni son humble origine, ni la rustique maison de ses parents, ni surtout le malheur qu'il eut de perdre son père, presque aussitôt après sa naissance. Mais quelque privé qu'il fût du privilège de la fortune, il n'en était pas moins riche d'un héritage inaliénable, du sang de ces vieilles familles paysannes, où se transmet, avec les traditions de courage et d'honneur, toute la subtilité de la race. A qui mieux qu'aux siens pourrait-on appliquer les pensées que lui-même a exprimées sur l'ouvrier et le paysan français (1) : « Une intelligence lucide et la « finesse d'esprit sont des qualités qui, d'ordinaire et dès l'abord, « frappent l'Etranger en contact avec nos populations. Il s'étonne « de trouver couramment chez nos ouvriers et nos paysans la « clarté de la pensée et de l'expression, l'aptitude et la prompti- « tude à tout comprendre, une vive imagination, des facultés « d'invention et d'improvisation, le tout accompagné de beaucoup « de psychologie, parfois d'une ironie subtile et délicate, et tou- « jours d'un sens inné du goût et de la mesure. Lorsque ces qua- « lités natives fleurissent dans un milieu favorable, par l'instruc- « tion et l'éducation, elles s'épanouissent et s'exaltent, et l'élite se « constitue, cette grande élite qui a fait la gloire de la France dans « tous les domaines intellectuels ».

Ici, le milieu favorable fut réalisé d'abord par la vaillance d'une

(1) Ch. MOUREU, *la Chimie et la Guerre*, *Science et Avenir*, p. 325.

mère énergique, puis par la sollicitude d'un frère tendrement aimé, et ultérieurement enfin, par la douce influence d'une compagne d'élite.

L'instruction de Moureu commença à l'école primaire du village. Ses débuts ont été rappelés, en termes émouvants, par l'un de ses camarades de classe, M. Bacqué (2), le propre fils de l'instituteur par qui lui furent donnés les rudiments des connaissances. Cette ébauche de formation intellectuelle laissa une empreinte ineffaçable dans le cerveau de l'écolier, qui en témoigna toujours une vive gratitude à son ancien maître (3).

Avant de gravir, comme il devait le faire plus tard, les plus hauts échelons de la hiérarchie universitaire, il commença par conquérir le premier des diplômes, l'humble certificat d'études primaires. Ce fut son premier succès!

Par une remarquable intuition sa mère devina les promesses de cette intelligence en fleur, et, sans égards aux charges déjà si lourdes que réclamait l'éducation de ses six autres enfants, elle eut le mérite de ne pas reculer devant le surcroît de sacrifices que devait entraîner l'instruction poussée de son fils Charles.

Ce fut un grand chagrin pour celui-ci, car il dût quitter sa famille, ses petits amis et le pays natal pour aller à la ville développer ses études. Il ne devait plus revenir que comme passant. C'était, en bien petit, une expatriation! Elle lui fut pénible cependant, et, jusqu'à la fin, son cœur resta toujours attaché à ce coin de la « petite patrie », à laquelle il dédia le titre de son dernier livre. Il ne manquait pas chaque année de retourner à Mourenx et, simple parmi les simples, de renouer les amitiés de son enfance.

Il fit ses études secondaires, d'abord au collège Moncade, à Orthez, puis au lycée de Bayonne.

L'on ne peut guère, dans la période qui commence pour le collégien, séparer sa biographie de celle de son frère Félix.

Ce dernier, plus âgé, ayant obtenu le diplôme de pharmacien, avait ouvert à Biarritz une officine, vite prospère. Cette circonstance devait avoir une influence décisive sur la carrière de Charles. Le grand frère, suppléant le père disparu, devint tout à la fois le banquier, le guide et l'ami. Ce fut lui qui orienta l'étudiant vers les études pharmaceutiques et, par là, vers la carrière scientifique.

A la sortie du lycée, il le prit avec lui pour accomplir le stage réglementaire. Il eut ainsi la satisfaction d'inculquer au jeune stagiaire les premières notions théoriques et pratiques de science et d'avoir été véritablement l'initiateur du futur Savant.

Moureu entra, en novembre 1884, à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris. Il ne tarda pas à s'y distinguer en s'adjugeant les principales récompenses que l'on donne à disputer aux élèves les mieux doués. Il obtint ainsi, entre autres, la médaille d'argent (1886), la médaille d'or (1887) et le prix Laillet (1887). Puis ce fut une suite ininterrompue de succès. Interne des Hôpitaux de Paris, il décroche successivement la médaille d'argent (1887) et la médaille

(2) Bacqué, *Eloge Funèbre de Charles Moureu.*

(3) Ch. Moureu, *De la petite à la grande patrie*, p. 17.

d'or (1889). En 1891, il est nommé, après concours, Pharmacien en Chef des Asiles de la Seine. Simultanément, il conquiert les divers grades universitaires : il est licencié ès sciences physiques en 1888, pharmacien de 1re classe en 1891, Docteur ès sciences physiques en 1893, Agrégé de Chimie et Toxicologie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris en 1899.

On juge, d'après cette simple énumération, ce qu'a dû représenter de labeur acharné l'existence de l'étudiant. Tout cela n'était pourtant à ses yeux qu'un accessoire. Le principal, ce qui commençait à accaparer son esprit et son temps, c'était un penchant irrésistible, une passion ardente pour la Science et spécialement pour la Chimie. La fonction de Pharmacien en Chef des Asiles ayant heureusement résolu pour lui l'irritant problème de la subsistance matérielle, il put se jeter corps et âme dans la recherche originale, et, jusqu'à son dernier souffle, donner aux travaux de laboratoire le meilleur de son énergie et la grande part de ses pensées.

Il eut alors la chance de rencontrer dans la famille Bertrand Loubet l'admirable compagne de sa vie qui sut le comprendre, seconder ses efforts et partager avec joie son austère existence de Savant.

Rien ne l'arrêtait plus maintenant, il allait pouvoir satisfaire ses aspirations et laisser libre cours à ses facultés créatrices.

Les résultats ne se firent pas attendre. Déjà sa thèse de doctorat, portant sur un sujet difficile, l'acide acrylique et ses dérivés, avait mis en relief une réelle habileté expérimentale et un esprit inventif. Peu après les publications commençaient à se multiplier, en même temps que s'élargissaient le champ des investigations et l'importance des découvertes. L'originalité du chercheur, tout autant que son activité, attirèrent vite l'attention : les encouragements, les récompenses, puis bientôt, les consécrations officielles, et enfin les titres les plus élevés se succédèrent avec une incroyable rapidité. Ce furent, presque coup sur coup, les divers prix décernés par les Corps Savants, les décorations, la nomination au professorat, l'accès aux Académies. A 48 ans, Moureu était titulaire du prix Capuron et du prix Jecker, Officier de l'Instruction publique, Chevalier de la Légion d'honneur, Professeur à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris, Membre de l'Académie de Médecine, et, enfin, Membre de l'Institut, sans parler de diverses autres distinctions.

Pourvu de tout ce que pourrait rêver le plus ambitieux, à un âge où tant d'autres commencent à peine leur ascension, que va faire l'heureux bénéficiaire de ces postes enviés ? Va-t-il profiter dans le calme de leurs avantages acquis au prix de tant de peines, va-t-il enfin se reposer ? Ce serait mal le connaître. Loin d'émousser son ardeur les succès l'exaltent : il travaillait sans trêve auparavant, il travaillera encore davantage. La recherche étant dégagée désormais pour lui de tout appât intéressé, il la cultivera pour elle-même avec une assiduité passionnée. La découverte exerce sur lui une attraction invincible. Il ne se sent bien que dans son laboratoire, et là, entouré d'élèves auxquels il communique sa fièvre, il donne à tous l'exemple d'un zèle infatigable. Combien de fois ne

l'a-t-on pas vu, quand les nécessités de ses fonctions le retenaient au dehors, faire un long détour entre deux démarches pour venir dans le cher laboratoire passer seulement quelques minutes, juste le temps d'en humer amoureusement l'atmosphère!

Tout sujet de travail nouveau a pour lui l'attrait d'un roman dont il suit anxieusement les péripéties, et il n'a de repos que quand le dénouement apparaît sous forme cruciale dans les expériences définitives.

Il n'accepte aucune entrave pour la recherche. Sans doute, et c'est pour lui la contre-partie des honneurs, est-il contraint d'assumer des charges et des responsabilités : il ne les éludera certes pas. Mais ce sera simplement un supplément dont ne résultera jamais de chômage pour son laboratoire.

Cependant cette production intensive n'allait pas être de longue durée : la guerre survint sur ces entrefaites !

Elle fut un pénible réveil pour lui, qui, comme beaucoup, avait compté sur la sagesse des peuples et des gouvernements pour éviter le fléau.

Il eut aussi une déception dans sa fierté de Savant, quand il connut la défaillance de ceux que leur passé désignait comme champions de la pensée et qui souscrivirent pourtant à la suprématie de la force.

Le développement des hostilités devait lui apporter une grande désillusion. La chimie, et surtout la chimie organique, dont il n'attendait que bienfaits idylliques pour l'humanité, était devenue un effroyable instrument de tortures et de destructions.

La guerre de 1914-1918 marque à ce point de vue une étape mémorable dans l'histoire des luttes fratricides que les hommes se livrent entre eux depuis toujours. Elle vit apparaître, en effet, sur les champs de bataille un nouveau procédé de combat : le gaz asphyxiant. Le fait a une portée qui dépasse celle, pourtant considérable, que lui attribuaient les terreurs de l'imagination populaire.

Et quel sujet d'amères réflexions pour le chimiste ! Car la chimie porte un lourd fardeau de responsabilités dans les tueries humaines. Déjà, au cours des âges, sa métallurgie puis, plus tard, ses explosifs avaient monstrueusement accru les effets meurtriers du corps à corps et du combat à distance. Et voici maintenant qu'elle instaurait un autre genre de ravages, encore plus étendus, l'extermination par le poison. En multipliant la puissance de l'homme, ne le conduisait-elle pas à sa perte ?

Mais l'heure n'était pas aux dissertations philosophiques : l'entrée en scène de la nouvelle arme mettait la Patrie en péril.

Le moment était critique : il fallait vaincre ou subir le joug. A l'unisson du patriotisme général, les chimistes français se mirent à l'œuvre. Cette mobilisation scientifique, ses protagonistes, son labeur obscur, ses résultats, tout a été magistralement décrit par Moureu dans son livre « *La Chimie et la Guerre. Science et Avenir* ».

Mais il a négligé d'y faire ressortir un point pourtant capital. Tout comme l'armée combattante, l'armée chimique avait besoin d'un chef. Il fallait à la tête un Savant indiscuté, unissant le tact à la fermeté, l'ardeur de la jeunesse à l'expérience de la maturité :

instinctivement les regards se portèrent vers Moureu qui se trouva ainsi désigné, malgré lui, par une sorte de plébiscite muet.

Ce que fut l'importance de son rôle, et que sa modestie répugnait à entendre louer, il serait injuste de ne pas le proclamer aujourd'hui, car, au cas où la guerre des gaz n'eût pas tourné heureusement pour nos armes, nul doute que ce ne fût lui qui en eût, sans compétition, porté la charge devant l'histoire.

Certes la victoire chimique n'a pas été l'œuvre d'un seul : humbles ou illustres, nombreux en furent les artisans, et la part de tel ou tel fut souvent considérable. Mais on ne diminue aucun mérite en rendant hommage à la mémoire de celui qui, coordonnant les efforts, harmonisant les volontés, suscitant les compétences, stimulant les initiatives, électrisant les enthousiasmes, imposant à tous cette confiance qui force le sort, fut vraiment, pour la guerre des gaz, un organisateur de la victoire!

La chaude alerte est bien lointaine à l'heure actuelle et les impressions s'estompent. Au milieu de l'indifférence générale, un règlement international a condamné l'emploi des gaz de combat. Il n'est pas superflu de rappeler que Moureu était opposé à cette interdiction qu'il considérait comme un dangereux trompe-l'œil.

La fin du grand drame ne va pas instaurer d'emblée une ère de calme. Moins que tout autre Moureu n'est disposé au laisser-aller : une phase nouvelle de sa vie va commencer.

Les ruines matérielles et morales, dont il a été le témoin navré, décuplent son énergie. Il voit dans la science la source des richesses qui permettront le relèvement. Plus que jamais la Science va être l'objet de ses efforts; mais quelle différence avec l'avant-guerre. Sans doute continuera-t-il comme par le passé à cultiver le domaine qu'il connaît bien, la Chimie : il s'y adonnera même avec des moyens accrus et perfectionnés, dans la Chaire de Berthelot au Collège de France qui lui avait été octroyée en 1917. Mais, haussé par les évènements sur les sommets de l'intérêt général, il ne restera plus cantonné dans l'horizon limité de ses propres travaux. La Science toute entière absorbera sa sollicitude, car toutes les branches en sont solidaires. Il entreprendra une campagne énergique pour sauver de la décadence nos divers organismes scientifiques, en leur attirant des adeptes et des ressources. Il se multipliera : par la parole et par le livre il saisira l'opinion publique. Il réussira à se gagner les plus illustres « complicités », et, à son instigation, s'élèvera soudain la voix magique d'un Barrès.

La chimie aura naturellement toute sa prédilection et elle bénéficiera plus directement de son action. Sachant la force de l'union, il veillera au développement des associations de chimistes, dont la plus vénérable, la Société Chimique de France, connaîtra sous sa présidence triennale, une prospérité jamais égalée. Dans le même esprit, il favorisera les autres groupements et présidera, entre autres, la « Fédération nationale des Associations de Chimie de France ».

Il dépensera sans compter son temps et sa peine dans les nombreuses commissions, où sont agités les intérêts vitaux des laboratoires, de l'industrie, de la défense nationale.

Son activité s'étendra plus loin, car la Science, œuvre collective des hommes, ne connaît pas de nationalités et ignore les frontières : dans le domaine international, comme dans son pays, il s'en fera le serviteur désintéressé.

Il sera l'artisan des négociations visant à la réunion annuelle de grandes assises mondiales de la chimie. Aussi l' « Union internationale de la Chimie pure et appliquée », qui en sera l'aboutissant, lui marquera-t-elle sa reconnaissance en l'appelant, d'un concert unanime, à occuper la première présidence.

Il contribuera enfin à réaliser, dans la dignité, l'union entre les Savants des deux anciens partis belligérants, œuvre d'apaisement qu'il sut préserver du danger des abandons inconsidérés comme de celui des rancunes trop opiniâtres.

Telle fut, à grands traits, la vie de Moureu après la tourmente, jusqu'au jour où ses forces, usées au service de tant de causes généreuses, le trahirent définitivement.

Négligeant les conseils de ménagement que lui donnaient ses proches et ses amis, sourd aux avertissements de la maladie, il n'écoutait que son dévouement et lui sacrifia délibérément sa santé.

La mort de son frère Félix, en 1928, lui porta un coup dont il ne put se relever. Il fit cependant encore l'effort d'assister au Congrès de Cambridge en septembre 1928. L'hiver fut mauvais, les forces allaient déclinant. Ses médecins, justement inquiets, conseillèrent un séjour dans le midi, à Cambo.

Il quitta Paris sans que l'on ait pu l'empêcher de faire à son laboratoire, malgré sa fatigue, une courte visite, la dernière !...

Longtemps restera devant les yeux de son disciple la scène poignante de la séparation, quand le cher Maître s'en est allé pour ne plus jamais revenir : faisant des promesses de prompt retour que tout son être démentait, il gardait encore cette force intérieure sur laquelle nous persistions à compter, malgré nos sombres pressentiments.

Le séjour à Cambo lui fut bientôt insupportable. D'ailleurs le mal empirait. Il se fit transporter à Biarritz où, peu de jours après, la mort vint le prendre à l'âge de 66 ans.

Sa fin prématurée survenait à l'apogée d'une carrière incomparable. Membre des Sociétés Savantes les plus en vue dans les divers Pays, dignitaire des Ordres les plus recherchés, il avait reçu tous les honneurs enviables. Son activité scientifique, au passé déjà si glorieux, n'avait pas fléchi et promettait encore de nouvelles conquêtes : ce sera la consolation de ses proches et de ses élèves, de ne pas lui avoir connu de déclin.

Ses obsèques furent l'occasion d'extraordinaires manifestations de sympathie et de regrets, où s'unirent à ses compatriotes l'unanimité des chimistes du monde entier. Dans les télégrammes qui affluèrent par centaines, dans les lettres, dans les divers témoignages, les sentiments exprimés étaient tout aussi bien l'amitié et la reconnaissance pour l'homme que l'estime pour le Savant.

On lui fit de solennelles funérailles. A Biarritz, sa famille, ses élèves, ses amis, les représentants du Gouvernement, le corps consulaire, les délégations, les notabilités, une foule immense

l'escortèrent à la cathédrale au travers de la ville en deuil; par ordre du Ministre de la Guerre, les troupes rendaient les honneurs. La dépouille mortelle fut ensuite confiée à la terre dans le beau paysage montagnard d'Olorou. Mais, avant cette suprême étape, une touchante cérémonie avait eu lieu au village de Mourenx, où, devant la maison familiale, les paysans étaient venus porter à leur illustre camarade d'enfance l'hommage du sol d'où il s'était élevé et auquel il revenait toujours fidèle, jusque dans la mort.

L'épilogue fut à l'unisson de la vie toute entière de Charles Moureu : sérénité dans l'union, grandeur dans la simplicité.

II

Moureu avait une personnalité fort accusée, dont émanait un charme prenant. Il frappait, dès l'abord, par la profondeur du regard et la noble expression du visage. Bien que sans recherches, il ne dédaignait pas une sobre élégance, et il avait la distinction naturelle de l'homme du monde, qui, jointe à une courtoise affabilité, lui valut partout tant d'égards et de sympathies. Ennemi de la vulgarité, dans les manières comme dans la pensée ou le langage, il donnait constamment une haute idée du raffinement des hommes de Science.

Très accueillant, il réunissait volontiers chez lui une élite et il ne manquait pas d'y convier les savants étrangers de passage à Paris. Ces réceptions, très cordiales, parées par M[me] Moureu de toute la grâce de notre pure tradition française, ont favorisé les plus utiles comme les plus agréables échanges intellectuels.

Bien que fort aimable, il marquait habituellement quelque réserve vis-à-vis des inconnus. Cependant, sous des apparences parfois un peu froides, il cachait une nature ardente dont il avait peine à contenir les élans. Bon et prévenant, il se dérangeait volontiers pour rendre service : que de démarches pour la seule joie de faire plaisir, sans l'espoir d'être toujours payé de reconnaissance ! Ce n'est pas à ses collègues de la Société chimique que l'on a à rappeler son empressement quand se trouvaient en cause les intérêts de la Science ou même les intérêts personnels de quelque savant, surtout s'il s'agissait de la Chimie ou de chimistes.

D'ailleurs foncièrement juste, il donnait l'exemple d'une rare impartialité. Les jugements qu'il pouvait avoir à porter n'étaient influencés ni par les antécédents, ni par les préjugés d'écoles ou de castes, ni même par le désaccord en matière scientifique : seules comptaient à ses yeux l'importance des travaux et leur originalité. Il faisait de cette impartialité, quelles qu'en puissent être les conséquences, une question de devoir.

Car il était avant tout et par-dessus tout homme de devoir. Il l'était par tradition familiale, cette tradition dont la vie de son frère Félix avait été sous ses yeux la vivante incarnation. Admirable destinée de ces deux frères, dont on peut dire que, sur des théâtres bien différents, leur existence s'est consacrée tout entière au bien public. Intégrité poussée au scrupule, intransigeance absolue sur la morale, patriotisme sans limite, telles ont été les

vertus que Félix a déployées à Biarritz comme Maire de notre aristocratique station balnéaire; tels furent aussi les principes qui guidèrent Charles en toute occasion.

Dans l'intimité, il se montrait partagé entre deux affections, sa famille et son laboratoire, ou plutôt, il les unissait en une seule affection; fusion plus douce encore quand son fils Henri, venu grossir le nombre de ses collaborateurs, commença brillamment à marcher sur ses traces. Il n'y a pas à révéler ici ce qu'a pu être le chef de famille, encore qu'il soit facile de le deviner, mais que dire du chef de laboratoire? Comment exprimer ce mélange d'affectueux abandon, d'aimable enjouement, d'amicale sollicitude, de cordiale franchise, de sévérité aussi parfois, qui tenait du Maître, du frère aîné et du camarade? Autour de lui point de solennité. Le plus timide peut lui parler sans préambule et à cœur ouvert. Il ne craint pas la contradiction, il la sollicite même. Jamais il ne se formalisera de se voir tenir tête, même au sujet de ses idées les mieux arrêtées. Une seule chose l'indigne, la mauvaise foi : une autre l'inquiète, la flatterie.

Un trait de son caractère était la fidélité dans les sentiments. Il eut la bonne fortune de rencontrer des amis sûrs et il les méritait à tous égards : il était digne d'eux, comme eux se montrèrent dignes de lui. Combien touchantes étaient ces amitiés! Et comment ne pas évoquer l'une d'entre elles, la plus chère, celle qui l'unit 40 années durant avec A. Desgrez, par les liens d'une affection que seule la mort a pu dénouer?

En dehors de son affabilité, il s'attachait surtout ses élèves par la passion dont il brûlait pour la science et qu'il répandait autour de lui comme une contagion. Il avait le don d'animer les sujets les plus mornes et de faire jaillir la vie des spéculations les plus arides : ce fut la raison principale de ses plus remarquables succès, aussi bien dans son enseignement d'amphithéâtre que dans ses travaux de laboratoire.

Son enseignement oral était caractérisé par la clarté de la conception et le feu de l'exposé. Il faut l'avoir connu autrefois, remplissant, comme agrégé à l'Ecole de Pharmacie, la modeste mission de préparer les débutants à l'étude de la chimie organique, en les initiant aux rudiments de cette science. Ceux qui ont eu le privilège d'être parmi ses auditeurs ne peuvent oublier ces magnifiques Conférences. Sans rien sacrifier à la précision, il transformait le terne sujet de son cours en un récit coloré dont la fin était couverte d'un tonnerre d'applaudissements. Et c'était un curieux spectacle, en vérité, que l'emprise du jeune professeur sur un auditoire d'ordinaire si turbulent.

Mais aussi quel mal il se donnait pour être compris! Quel souci d'éviter l'effort à ceux qui venaient l'écouter!

Un jour, voulant, au cours d'une démonstration, effacer au tableau une partie de la figure et ne trouvant pas immédiatement l'éponge affectée à cet usage, il n'hésita pas à se servir d'un pan de son habit, par crainte qu'une interruption de quelques instants ne vint couper le fil des idées et dérouter l'esprit de ses auditeurs. Cette anecdote montre à quel degré se trouvait développé chez lui

l'art de faire comprendre, qui est l'apanage des grands Professeurs.

Il s'attachait d'abord à voir lui-même les choses en clair avant de se croire autorisé à les exposer aux autres. La clarté était un besoin pour son intelligence et les idées nébuleuses lui faisaient horreur. Il prenait ensuite un soin extrême de la présentation. Son attention ne se portait pas seulement sur les grandes lignes, équilibre général du plan, exactitude de l'expression ou élégance de la forme, mais aucun détail, aussi infime fût-il ne lui semblait négligeable.

La même préoccupation se retrouve dans ses écrits quels qu'ils soient, en particulier dans son célèbre traité : « Notions fondamentales de Chimie organique ». Il n'était pas jusqu'aux formes des caractères typographiques qui ne lui parussent dignes d'attention pour faciliter la compréhension du texte, par la mise en relief de l'importance relative des passages : ce fut, à n'en pas douter, le secret du succès de son livre.

Il faisait d'ailleurs pour son enseignement, oral ou écrit, comme pour tout le reste : il s'y donnait en entier. Sa nature ne lui permettait en rien l'à peu près et l'on pourrait presque condenser sa biographie en un seul mot : enthousiasme, car sa vie fut toute imprégnée d'enthousiasme : enthousiasme dans l'effort, enthousiasme dans l'affection, enthousiasme enfin dans le culte du Beau et du Bien !

III

Charles Moureu laisse une œuvre considérable, dont la variété est une des marques de son infatigable activité.

En dehors de sa production scientifique, qui va être analysée dans le dernier paragraphe, son nom restera attaché à d'heureuses créations, dont il a été la cheville ouvrière.

Il a en outre donné de vives impulsions à certaines institutions, où l'on faisait appel à son esprit organisateur, en même temps qu'à son dévouement.

Enfin, il a publié plusieurs livres et de nombreux articles sur des sujets variés, scientifiques ou autres.

Créations. — La première en date des créations auxquelles il a puissamment contribué a été celle de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie. Elle fut comme un aboutissement de ses recherches sur les sources thermales. Ses expériences relatives à l'émission de gaz rares, avaient été pour lui l'occasion d'une prise de contact avec les réalités de la Médecine thermale. L'organisation de cette médication millénaire, si perfectionnée par certains de ses côtés, présentait une lacune, incompatible avec un développement vraiment moderne; elle était presque dépourvue de moyens scientifiques appropriés.

A la vérité, des Savants de grand renom avaient publié des travaux remarquables sur les eaux minérales et continuaient à traiter journellement le sujet sous ses divers aspects. Mais il n'existait aucun organisme susceptible de favoriser et de coordonner l'enseignement et les recherches dans un domaine où l'on fait appel à des sciences si différentes.

L'origine des eaux, leur captage, leur composition, leur évolution, leurs effets physiologiques et enfin leurs indications thérapeutiques, sont autant de questions primordiales pour le meilleur parti à tirer d'une incomparable ressource naturelle. Seule une institution spécialisée pouvait grouper les compétences et réunir les ressources nécessaires : Moureu en fut bientôt pénétré et, avec son habituelle force de persuasion, contribua à faire partager sa conviction.

L'Institut d'Hydrologie et de Climatologie fut fondé en 1913, sous la présidence de l'Administrateur du Collège de France, qui était M. Croiset. La dotation qui lui fut attribuée lui permit d'assurer les moyens d'existence à un personnel de choix, de poursuivre un programme systématique de recherches, de donner un enseignement régulier et enfin de publier un périodique contenant des travaux originaux et une copieuse documentation. Les résultats qu'il a produits ont largement justifié les sacrifices qu'il a coûtés.

Moureu est encore l'auteur d'une proposition tendant à établir dans les grands laboratoires de recherches une Sous-Direction, destinée à alléger pour les Professeurs les charges de la Direction. Bien que venant à une période de crise financière aiguë et de compressions budgétaires, cette proposition fut adoptée, tant avaient de force les arguments en sa faveur. Des postes furent créés d'abord au Collège de France, puis au Muséum d'Histoire naturelle.

La plus importante des créations auxquelles se soit adonné Moureu est l'« Union Internationale de la Chimie pure et appliquée ».

Déjà, auparavant, d'autres tentatives de groupements internationaux avaient eu lieu et avaient donné des résultats intéressants. Mais aucune des associations antérieures n'avait eu la vitalité de la nouvelle et ne peut lui être comparée du point de vue de l'influence sur le développement de la Chimie.

Cette vitalité, l' « Union » la trouve en elle-même par l'ardeur et le dévouement de ses dirigeants et de ses membres, et tout spécialement de son Secrétaire général M. Jean Gérard. Mais la vigoureuse impulsion du départ porte la marque de Moureu. Si les hésitations des débuts ont été dissipées, si les inévitables difficultés ont été aplanies, si le zèle de tous s'est déployé sans contrainte, c'est principalement à lui qu'on le doit. Il mit au service de cette œuvre son autorité mondiale de Savant, son talent d'organisateur, tout autant que ses qualités de séduction et d'habileté. Aussi les fondateurs furent-ils unanimes à lui offrir la première présidence, en témoignage de reconnaissance pour l'efficacité de son action personnelle.

Pendant les trois années où il occupa ce poste d'honneur et de combat, il se tint constamment sur la brèche, usant tour à tour de fermeté ou de diplomatie pour assurer la prospérité du jeune organisme et lui conférer les traditions qui devaient en faire l'utilité et la gloire. Il a eu la satisfaction, avant sa mort, d'assister aux progrès extraordinaires de cette institution et de deviner par là ce que lui réserve l'avenir. Il continua d'ailleurs sa collaboration, après avoir quitté le fauteuil présidentiel; il eut même à jouer un rôle de premier plan dans diverses négociations fort délicates,

où chacun put apprécier la hauteur de son caractère, tout comme l'affabilité de ses manières. A l'heure actuelle, l' « Union internationale de la Chimie pure et appliquée » groupe toutes les nations en un accord dont ne peuvent que bénéficier la chimie et ses applications.

Au même ordre d'activité se rattachent les interventions de Moureu dans les créations de groupements qui eurent lieu dans la période d'après-guerre et dont certains, comme la « Société de Chimie Industrielle » (Président-Fondateur Paul Kestner), la « Fédération Nationale des Sociétés chimiques de France » (Président-Fondateur Charles Moureu), la Confédération des Sociétés scientifiques françaises, le « Comité National de Chimie », la Maison de la Chimie, etc., préparèrent la voie aux rapprochements internationaux, ou bien en furent la conséquence. Là comme ailleurs, il se dépensa de toutes ses forces.

Administration. — A la Société Chimique de France, on songea immédiatement à lui, quand il eut été décidé de prolonger de 2 ans la durée de la présidence, afin de permettre au titulaire de poursuivre lui-même l'accomplissement des réformes qu'il croit devoir entreprendre. Son triennat fut marqué par un essor considérable et une activité sans pareille. Qui ne se rappelle ces séances animées de notre Société qu'il présidait avec une courtoise fermeté et tant de bienveillance? Combien de travailleurs n'a-t-il pas décidés à vaincre leur timidité pour venir exposer oralement les résultats de leurs recherches? Et quand, toujours le dernier, il intervenait dans une discussion, il s'attachait à faire ressortir l'intérêt du travail plutôt qu'à laisser sous l'impression de critiques décourageantes, ou à se ménager un vain succès personnel. La vie du *Bulletin de la Société Chimique de France* le préoccupait plus encore que celle des séances. Il y contribuait par ses travaux et aussi par son prosélytisme qui faisait affluer ressources et mémoires originaux. Les jeunes étaient surtout l'objet de sa sollicitude : il voyait en eux la pépinière des chimistes destinés plus tard, savants ou industriels, à faire la fortune du Pays.

Il n'avait d'ailleurs pas attendu cette présidence pour se dévouer à notre Société et lui prodiguer un attachement à toute épreuve. Le témoignage en a été porté sur sa tombe par le Secrétaire général de la Société Chimique, M. E. Fourneau, qui était en même temps l'un des intimes de Moureu, après avoir, comme élève, reçu de lui sa formation chimique : « Nul ne fut plus assidu aux séances de « cette vieille et célèbre Assemblée scientifique. Le 2me et 4me vendredi de chaque mois, sur le coup de 8 h. 1/2 du soir, on pouvait « le voir arriver à l'Hôtel des Sociétés Savantes, en face de Saint-Germain-des-Prés, où la Société Chimique a son Siège. Ces soirs-là étaient sacrés pour lui. Il les inscrivait à l'avance sur son « fidèle calepin et rien, sauf les événements les plus graves ou les « plus importants : missions à l'étranger, maladies, obligations de « la défense nationale, ne l'empêcha de remplir ce qu'il considérait « comme un devoir essentiel de sa vie scientifique autant que la « plus pure de ses joies » (4).

(4) E. Fourneau, éloge funèbre de Charles Moureu.

Une autre occasion s'était présentée d'exercer son talent d'organisateur. La Direction de la station de chimie végétale de Meudon, fondée par Berthelot, puis dirigée par son fils Daniel, devint vacante à la mort de ce dernier. On pensa tout naturellement à demander à Moureu d'en prendre la tête. Il n'eut hélas! pas le temps d'amener à leur terme les réformes et les travaux qu'il avait entrepris.

Dans la Direction de la *Revue Scientifique* (Revue Rose), qu'il assuma de 1907 à 1926, il donna la mesure de son éclectisme. Voici en quels termes son action a été appréciée par M. A. Desgrez (5) : « Dès le début de cette mission, il s'est imposé le programme de « suivre, dans la voie de l'information les mouvements généraux « de la science et les acquisitions réalisées dans ses compartiments « spécialisés. Ce programme, il l'accomplit avec cette persévé- « rance dans l'effort qui fut une des caractéristiques de sa car- « rière, en se tenant d'abord lui-même au courant des sujets « d'actualité les plus variés, puis en faisant appel à des collabo- « rateurs dont il connaissait l'autorité et les talents d'exposition. « Sous cette vigoureuse impulsion, activement secondée par MM. Flat « et Gaultier, propriétaires successifs de la *Revue*, cette belle publi- « cation devait prendre le nouvel essor qui la porta jusqu'au but « fixé par ses fondateurs : faire connaître toutes les acquisitions « de la science pure et de la science appliquée, en consacrant aux « plus suggestives d'entre elles un exposé critique propre à en « faire surgir de nouvelles. »

Il fut également Directeur des *Annales de Chimie*, le plus vénérable périodique de chimie du monde. Dans cette Direction, dont il partagea la charge d'abord avec Haller, puis avec M. G. Urbain, il sut maintenir la réputation mondiale du journal fondé par notre grand Lavoisier.

On ne saurait omettre de mentionner ici la place qu'il a tenue dans les Commissions dont il a fait partie comme membre ou qu'il a présidées : Commissions temporaires ou permanentes. Parmi les premières, on peut mentionner les Commissions de défense nationale, pendant la guerre, Commissions préparatoires à la création des grandes Associations, Commissions des Académies, Comité Marcelin Berthelot, etc... Parmi les secondes, sont à citer les Commissions permanentes de défense nationale, Conseil d'hygiène, Commission du Codex, Comité scientifique du pétrole, Conseil de la Société chimique de France, Comité National de Chimie, Conseil d'Administration de la Maison de la Chimie, Comité de Rédaction du Journal de Pharmacie et de Chimie, Conseil d'Administration de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles, Comité de Direction de la Fondation Edmond de Rothschild, etc... Dans toutes, quel qu'en fût l'objet, Moureu apportait un zèle ardent et une compétence étendue : pour être moins connus, les services qu'il y a rendus n'en restent pas moins l'un de ses titres à la reconnaissance générale.

Ecrits. — Moureu a beaucoup écrit. Sa plume s'est d'abord formée dans les publications scientifiques, où l'on reconnaît, sous

(5) *Revue Scientifique*, 23 novembre 1929.

l'élégance de la forme, l'empreinte d'une éducation littéraire classique. Le caractère dominant de son style est la clarté et la précision : on le retrouve même dans celles de ses productions qui n'ont pas la science pour objet. Ses écrits forment une œuvre imposante et variée. En dehors des publications relatives à ses travaux originaux et qui vont être analysées à part, il a publié des livres, conférences, mises au point, traductions, articles de revues ou de journaux.

Le plus considérable de ses livres a été le volume intitulé « Notions fondamentales de Chimie organique », qui lui valut de bonne heure une grande notoriété et dont le succès ne s'est pas démenti, puisque la neuvième édition est près d'être épuisée et qu'il en existe une traduction anglaise. Ce traité a son origine dans les Conférences préparatoires à l'enseignement de la Chimie organique, dont il a été parlé plus haut : il garde le reflet de ces brillants exposés qui firent tant pour ranimer en France le goût de la Chimie organique, en la présentant sous un aspect simple, attrayant et logique.

Il est superflu de donner un aperçu même sommaire du contenu de ce livre si connu de tous les chimistes. Par contre, il n'est peut-être pas sans intérêt de rappeler que son état actuel a été atteint en trois étapes. Les premières éditions, d'épaisseur très réduite, comprenaient des généralités sur les principales fonctions, précédées d'un chapitre relativement restreint sur les théories générales. Dans la deuxième étape, le chapitre de théories reçut une large extension, principalement du côté de la stéréochimie et de la physico-chimie, dans ses applications à la chimie organique. Enfin, dans la troisième étape, furent ajoutés des chapitres consacrés à diverses spécialités : matières colorantes, matières odorantes, matières sapides, matières médicamenteuses, matières explosives. Ces accroissements successifs ont laissé presque intact le « noyau » primitif du volume, de sorte que, contrairement à l'opinion parfois émise, le livre n'a pas perdu son caractère ancien d'éducateur élémentaire. Il reste ce qu'il a toujours été, l'initiateur par excellence de ceux qui veulent aborder l'étude de la chimie organique, soit en vue de s'y spécialiser, soit simplement en vue d'en posséder des notions exactes et bien équilibrées.

Un autre livre eut un grand retentissement : ce fut « La Chimie et la Guerre. Science et Avenir », où se trouve étudiée l'intervention de la chimie dans le grand cataclysme et les graves leçons qu'il convient d'en tirer. La première partie, purement technique, est, en quelque sorte, l'inventaire des applications de la chimie chez les belligérants. Dans la deuxième partie, l'auteur s'élève vers les sommets et, avec une sereine impartialité, fait entendre de sévères avertissements. On ne peut nier les heureuses répercussions que cet ouvrage a eues sur l'organisation d'après-guerre : il serait à souhaiter que plusieurs de ses chapitres deviennent la charte des réformes qui n'ont pas encore vu le jour.

Certaines pages, d'une magnifique envolée, sont de véritables hymnes à la beauté de la Science. On aimerait que lecture en fût faite aux adolescents : elle leur inspirerait l'amour désintéressé du

Savoir, tout en leur faisant entendre la belle langue que parlent les Savants.

En 1927, puis en 1928 parurent successivement deux livres intitulés : « Discours et Conférences sur la Science et ses applications » et « De la petite à la grande Patrie », où se trouvent rassemblés des discours et conférences. L'auteur y fait preuve d'une peu commune largeur de vues et d'une singulière aptitude à traiter les sujets les plus variés; il y fait aussi résonner parfois les accents d'une âme sensible aux éternels problèmes de la destinée humaine.

D'autres écrits de moindre envergure ont paru soit en librairie, soit dans les périodiques, et se sont fait remarquer autant par leur belle tenue littéraire que par la profondeur des idées exprimées.

La préface qu'écrivit Moureu pour un livre posthume de Maurice Barrès (6) évoque la collaboration de ces deux grands Serviteurs de la Patrie. La campagne retentissante de l'illustre écrivain en faveur de la Science, fut, comme il le note lui-même, élaborée de concert avec Charles Moureu : « ... M. Charles Moureu, l'éminent professeur au Collège de France, mon complice de la première heure dans l'organisation de toute cette campagne, ... » (7). La préface en relate l'historique, en même temps qu'elle situe bien dans son cadre cette intervention si imprévue du célèbre homme de lettres dans le domaine de la Science.

Tous les cœurs français doivent être reconnaissants à Moureu d'avoir suscité l'action d'un Barrès, comme à Barrès d'avoir répondu à l'appel d'un Moureu.

Travaux scientifiques. — Moureu est avant tout un chimiste organicien : la plus grande part de ses travaux, ses découvertes les plus saillantes appartiennent à la chimie organique. Toutefois sa curiosité scientifique l'incita à aborder d'autres études où il ne tarda pas à passer maître : ce fut lui, en particulier, qui instaura en France les recherches systématiques sur les gaz rares.

La chimie organique, quand il en aborda l'étude, traversait une crise aiguë : c'était encore l'époque héroïque de la lutte entre les deux notations rivales, la notation atomique et la notation par les équivalents. La première voyait déjà luire la victoire définitive, mais elle avait encore à résister aux derniers sursauts de furieuses attaques.

On sait l'attirance qu'exerce bien souvent la controverse sur les imaginations juvéniles! Sans doute le désir de contribuer au triomphe d'une belle cause ne lut-il pas étranger à la décision que prit l'étudiant de s'adonner à la Chimie organique. Sans nul doute, il subit aussi l'influence de A. Béhal, l'un des champions de la nouvelle doctrine qui sut entraîner une cohorte de jeunes, à une époque où tracer les signes cabalistiques des formules selon la notation atomique comportait des risques véritables.

Les recherches sur les gaz rares furent inspirées par l'intérêt que suscitèrent dans le monde savant les propriétés de ces éléments si

(6) Maurice BARRÈS. Pour la haute intelligence française, Plon-Nourrit, édit., Paris.

(7) Maurice BARRÈS, *ibid.*, p. 241.

curieux, et la création de l'un d'eux par désintégration radioactive. Moureu pensa que les gaz spontanés des sources thermales devaient révéler, par leur composition, d'utiles renseignements, aussi bien sur les origines mystérieuses des eaux que sur leurs indications thérapeutiques. Les anciennes analyses qui avaient porté sur les gaz connus; ayant donné tout ce qu'on pouvait en attendre, il était indiqué de rechercher les gaz nouveaux, les gaz rares : tel fut le point de départ des recherches concernant l'hydrologie et la physique du globe.

Dans la biographie, même succincte, d'un savant, on ne peut, à cause de leur répercussion sur l'œuvre tout entière, passer sous silence les moyens matériels qu'il eut à sa disposition : il convient d'en dire quelques mots.

Après un court séjour dans le laboratoire de M. Béhal, Moureu entra chez Friedel à la Sorbonne où il prépara sa thèse.

Une fois docteur ès-sciences, il se trouva aux prises avec les difficultés qui, malheureusement, attendent au départ tous les chercheurs français : l'absence, non seulement de crédits, mais même de local où travailler avec quelque indépendance.

Il réussit à organiser un modeste laboratoire à l'Asile de Ville-Evrard, dont il était pharmacien en chef. Mais, loin de Paris et de ses bibliothèques, dépourvu des principaux appareils, il travaillait dans des conditions désastreuses pour le rendement de ses efforts. Plus tard, étant agrégé à l'Ecole de Pharmacie, il reçut, comme faveur exceptionnelle, le libre usage d'un laboratoire de travaux pratiques désaffecté. Ce local était vaste : c'était son unique avantage. Il n'offrait aucune commodité, privé qu'il était de tout matériel de recherches et de toute ressource pécuniaire. Moureu n'hésita pas à faire personnellement les frais de ses expériences, et combien de fois, depuis, le budget familial vint-il suppléer aux insuffisances du budget officiel !

Sa nomination à la chaire de pharmacie chimique lui procura enfin un abri stable et des crédits réguliers, sans toutefois mettre à sa disposition des moyens dignes de sa capacité de production.

Il n'a cessé, tout le reste de sa vie, de déplorer l'énergie et le temps ainsi consommés en pure perte, à cause du manque absolu d'organisation de la recherche en France. La mort l'a pris avant qu'il ait pu réussir à faire apporter à cette fâcheuse situation, autre chose que de maigres palliatifs. Mais chacun connaît les pages éloquentes que lui a inspirées, à lui aussi, la « misère des laboratoires », et les démarches sans nombre qu'il a faites pour y remédier.

Quand il vint occuper la chaire du Collège de France, il eut encore une fois de plus à créer un organe de recherches, car il trouva le laboratoire en un état de décrépitude impropre à une production scientifique intensive. Mais alors les conditions générales se trouvèrent être bien plus favorables pour lui que dans ses postes précédents ! Peu à peu, les diverses parties s'aménagèrent jusque dans les moindres recoins, les pièces se meublèrent puis se peuplèrent : un grand laboratoire de recherches était né !

Sans doute ce n'était pas encore l'idéal !

On souffrait même de menus désagréments, dus surtout à l'ancienneté des locaux et au manque de place. Mais il y était remédié par une organisation et un outillage perfectionnés : sous l'extérieur de la vétusté transparaissait un modernisme d'avant-garde. A la vérité, la nouveauté dans les appareils, les dispositifs ou les méthodes, n'était pas recherchée pour elle-même, mais uniquement pour les services que l'on en pouvait attendre. Aussi, telles prétendues innovations, toutes de façade, étaient-elles écartées aux profit d'autres plus audacieuses, mais constituant un réel progrès. Rien n'était ménagé de ce qui tendait à augmenter la sécurité personnelle des opérateurs, à accroître judicieusement la précision de leurs expériences et à leur épargner tout gaspillage de temps ou de matière. C'est ainsi que, en dix ans, malgré l'exiguïté de l'emplacement et le manque de crédits, Moureu put accueillir pour des stages plus ou moins prolongés, plus de 100 collaborateurs français ou étrangers, mener à bien de longs et difficiles travaux et enfin publier près de 200 notes ou mémoires originaux.

Les « anciens » du laboratoire, actuellement dispersés sur tous les continents, gardent un souvenir profond de leur séjour dans le vieux bâtiment, et leurs sentiments d'affectueuse reconnaissance s'exhalent d'un volumineux courrier pieusement conservé. Ceux d'entre eux qui liront ces lignes ne manqueront pas d'avoir une pensée émue pour la période où ils travaillèrent avec tant d'entrain, de cordialité et de succès, au laboratoire de Chimie Organique du Collège de France.

IV

Les travaux originaux de Moureu ont pris naissance et se sont développés avec logique. Il est donc naturel de les passer en revue, en suivant au moins approximativement l'ordre chronologique.

On y distinguera deux périodes assez nettement séparées par la guerre : elles correspondent à un changement dans la conception et la conduite des recherches.

* * *

Acide acrylique et acroléine.

Cet acide, $CH^2{=}CH.CO^2H$, le premier terme des acides à fonction éthylénique, n'était que fort incomplètement connu, lorsqu'en 1890 Moureu en aborda l'étude en vue de sa thèse de doctorat ès-sciences. La raison de cette lacune était la difficulté d'obtention du corps. Aussi les premiers efforts du débutant furent-ils de mettre sur pied une méthode pratique de préparation. Son procédé, qu'il perfectionna encore récemment en collaboration avec M. Chaux, consiste à oxyder, par voie indirecte, l'aldéhyde correspondante, l'acroléine, $CH^2{=}CH.CHO$. On la transforme par addition d'acide chlorhydrique en aldéhyde β-chloropropionique $CH^2Cl.CH^2.CHO$, ou plutôt son trimère, que l'on oxyde : l'acide β-chloropropionique obtenu, $CH^2Cl.CH^2.CO^2H$, est transformé en acide éthylénique, par élimination de ClH.

Cette méthode a rendu abordable l'acide acrylique et a permis de

préparer la série des dérivés qui n'avaient pas encore été décrits, tels l'anhydride, le chlorure, les amides, le nitrile, divers éthers.

Tous ces corps sont remarquables par leur tendance à la polymérisation : la plupart se résinifient plus ou moins vite.

Ce travail, à cause de ses difficultés techniques, fut des plus méritoires et attira l'attention sur l'habileté expérimentale du jeune chimiste.

Moureu y revint par la suite à propos de la chimie de guerre. Ses premiers contacts avec l'acroléine lui avaient laissé le souvenir d'une matière dangereuse. Il la proposa comme gaz de combat et la fit adopter, quand il eut réussi, en collaboration avec M. Lepape, à l'obtenir sous une forme peu altérable. Le procédé consiste à conduire l'opération classique de préparation (action du sulfate acide de potassium sur le glycérol) avec certaines précautions qui furent reconnues propres à laisser dans le produit des impuretés stabilisantes.

La nature de ces impuretés favorables est inconnue, mais une étude systématique, en collaboration avec MM. Dufraisse, Pougnet et P. Robin, permit d'y reconnaître du phénol, et par là, de découvrir l'action stabilisante des phénols.

Plus tard. ainsi qu'on va le voir ultérieurement, il a été démontré que cette action stabilisante est, en réalité, l'effet d'une action antioxygène.

L'acroléine des stocks de guerre servit, avec la collaboration de MM. Boutaric et Dufraisse, à préciser différentes constantes physico-chimiques de cette substance.

Ces recherches, ainsi qu'un dosage colorimétrique étudié avec M. Boismenu, ont été condensées dans un mémoire d'ensemble paru aux Annales de Chimie.

La même raison d'un emploi militaire possible ramena à l'actualité l'acide acrylique et ses dérivés, ainsi que l'homologue immédiat de l'acroléine, c'est-à-dire l'aldéhyde crotonique : une étude approfondie de ces corps a été effectuée en collaboration avec MM. Murat et Tampier, pour la partie chimique, et M. Boutaric, pour certaines constantes physico-chimiques.

Enfin, l'acroléine et l'acide β-chloropropionique, auquel on passe facilement, ont servi de matières premières à des travaux sur l'alcool cinnamique, l'alcool phénylallylique, l'α-phénylglycérol (en collaboration avec M. Gallagher) et l'action du réactif organomagnésien (en collaboration avec M. Barrett).

***

La pyrocatéchine et les constituants de quelques essences végétales.

Ce chapitre comprend des recherches entreprises en vue d'accroître nos connaissances sur les principes naturels, constituants des essences végétales. Les premiers résultats, pleins de promesses, laissaient augurer un fructueux développement, mais la nécessité de se limiter obligea bientôt Moureu à mettre un terme à cette catégorie de travaux, en faveur d'autres sujets de recherches.

Parmi les corps nouveaux, ou ayant fait l'objet de préparations nouvelles, sont à mentionner : la vératrylamine, la vératrylène-diamine, divers dérivés de l'éthane-pyrocatéchine $C^6H^4{<}\begin{matrix}O.CH^2\\ |\\ O.CH^2\end{matrix}$. l'éthène-pyrocatéchine $C^6H^4{<}\begin{matrix}O.CH\\ \|\\ O.CH\end{matrix}$ et son homologue, la méthylène pyrocatéchine $C^6H^4{<}{}^{O}_{O}{>}CH^2$, la glyoxaldipyrocatéchine $C^6H^4{<}{}^{O}_{O}{>}CH.CH{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^4$, enfin, en collaboration avec M. Chauvet, l'anéthol et certains de ses homologues.

D'autre part, les synthèses directes de corps tels que l'allylvératrol, l'isosafrol et quelques autres, ont apporté une intéressante contribution à la constitution des allyl- et propénylphénols et aussi de leurs éthers qui sont rencontrés dans la nature.

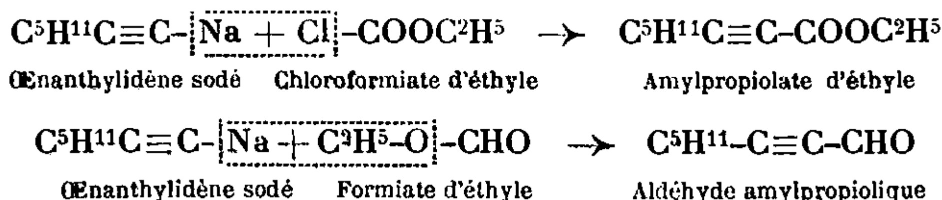
***

Les composés acétyléniques.

Au moment où Moureu entreprit l'étude des composés acétyléniques, cette classe de corps n'était encore que relativement peu connue : on manquait de procédés généraux ayant fait leurs preuves pour les obtenir abondamment et, par suite, leurs propriétés étaient insuffisamment fixées.

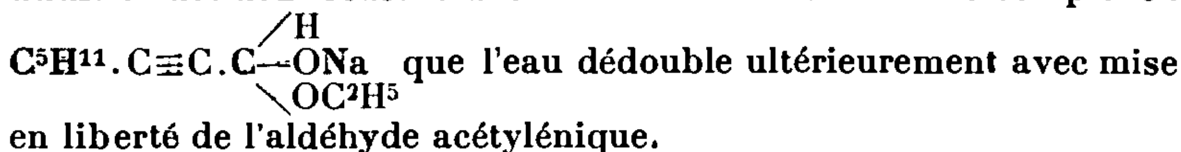
Moureu réussit à mettre au point des méthodes d'obtention pratique des corps possédant, en dehors de la triple liaison, la plupart des fonctions principales. Il en résulta une longue série de corps nouveaux, dont certains ont atteint la grande notoriété; tels sont : l'heptinecarbonate de méthyle, $CH^3.(CH^2)^4.C{\equiv}C.CO^2CH^3$, parfum plus connu sous le nom de vert de violette, et l'acétylène-dinitrile $N{\equiv}C.C{\equiv}C.C{\equiv}N$, ou sous-azoture de carbone. D'autre part, les connaissances des propriétés de la liaison acétylénique se sont enrichies de copieuses données qui font ressortir l'extraordinaire aptitude réactionnelle de ce mode d'enchaînement du carbone.

La synthèse des composés acétyléniques revient en principe à faire réagir un dérivé métallique, le dérivé sodé le plus souvent, d'un hydrocarbure acétylénique vrai sur une molécule porteuse d'un élément avide du métal utilisé. Voici quelques exemples :



En réalité le mécanisme n'est pas toujours aussi simple, et certains dérivés intermédiaires ont été saisis ou entrevus à plusieurs reprises. Ainsi, dans le second exemple choisi, il y a tout d'abord

addition des deux réactifs avec formation de la molécule complexe :



que l'eau dédouble ultérieurement avec mise en liberté de l'aldéhyde acétylénique.

Plusieurs de ces synthèses avaient été déjà mises en œuvre; mais c'est surtout entre les mains de Moureu qu'elles montrèrent leur fécondité. Elles lui ont permis de décrire, en grand nombre, avec la collaboration de MM. Delange, Lazennec, Brachin, et Desmots, des composés acétyléniques portant au voisinage de la triple liaison les fonctions les plus diverses : alcool, éther-oxyde, aldéhyde, cétone, acide, amide, nitrile.

Plus encore que celle de la préparation, l'étude des propriétés des composés acétyléniques fut longuement approfondie.

Par hydrogénation on peut préparer les corps saturés correspondants : c'est ainsi que les acides acétyléniques ont donné, en collaboration avec M. Delange, les acides saturés.

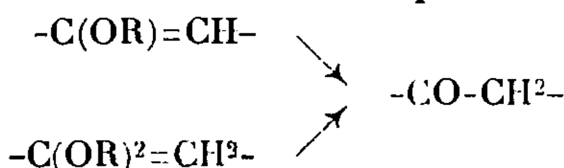
L'hydratation a fourni des corps cétoniques (en collaboration avec MM. Delange et Lazennec).

L'action des halogènes a fourni des acides alcoylacryliques, α-β-dihalogénés (en collaboration avec M. Schindler).

L'action des alcools et des phénols, étudiée avec MM. Lazennec et Brachin, est fort intéressante : sous l'influence de l'alcoolate (ou du phénolate) de sodium, ils se fixent sur la triple liaison en donnant soit des corps éthyléniques alcoxylés (ou phénoxylés), soit des acétals d'une cétone saturée : $-C(OR)=CH-$ et $-C(OR)^2-CH^2-$.

Le groupement alcoxylé (ou phénoxylé) se place en β par rapport à la fonction qui avoisine la triple liaison (fonction cétone, éther-sel, amide, nitrile).

Ces corps subissent très facilement une hydrolyse, en présence des acides, pour donner la cétone correspondante :



Ils offrent une voie détournée, et parfois avantageuse, pour réaliser l'hydratation de la triple liaison.

Les éthers sels $-C(OR)=CH-COOR$ et $-C(OR)^2-CH^2-COOR$, peuvent être décarboxylés, après saponification, et fournir les composés simples : $-C(OR)=CH^2$ et $-C(OR)^2-CH^3$, qui sont des éthers vinyliques et des acétals de cétones.

Une autre réaction des composés acétyléniques est l'addition des amines : $>N-H + -C\equiv C- \rightarrow -C=CH$. Le reste azoté se place,



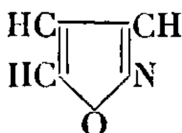
comme le reste alcoxylé, en β par rapport à la fonction voisine.

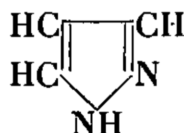
Ces corps aminés éthyléniques sont, eux aussi, facilement hydrolysables, avec formation de cétone (MM. Brachin et Lazennec).

M. E. André a, par la suite, donné un intéressant développement à cette question.

L'étude de l'addition des éléments de l'acide sulfureux fut confiée à M. Lasausse qui en fit l'objet d'un travail de thèse.

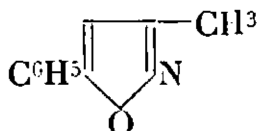
Les composés acétyléniques réagissent également avec l'hydroxylamine, les hydrazines, et la semicarbazide. Mais ici on observe (MM. Delange, Lazennec, Brachin) une action simultanée du réactif sur la fonction avoisinante : il en résulte des corps cycliques pentagonaux dérivés de l'isoxazol ou du pyrazol :



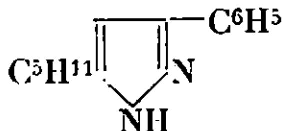


Ces nouvelles substances sont très variées, à cause de la diversité des fonctions qui leur donnent naissance, mais aussi en raison des isoméries auxquelles elles se prêtent, suivant que le réactif intervient par l'une ou l'autre de ses extrémités.

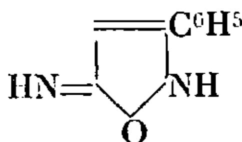
Voici, à titre d'exemple, quelques-uns des corps obtenus :



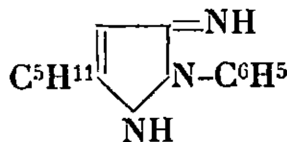
3-Méthyl-5-phénylisoxazol.



5-Amyl-3-phénylpyrazol.



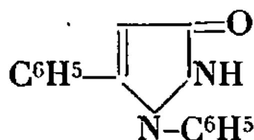
3-Phényl-5-isoxazolonimine.



2-Phényl-5-amyl-3-pyrazolonimine.



2-5-Diphényl-3-pyrazolone.

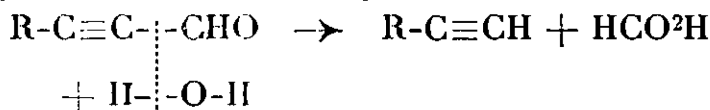


1-5-Diphényl-3-Pyrazolone.

Les mêmes types de corps peuvent être obtenus à partir des cétones issues des corps acétyléniques par hydratation de la triple liaison, et aussi des dérivés alcoxylés provenant de l'addition des alcools.

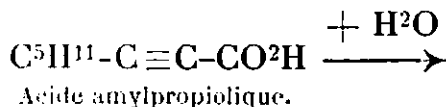
L'action des alcalis, étudiée en collaboration avec M. Delange, a fourni parfois des coupures très nettes de la molécule.

Les aldéhydes se scindent en hydrocarbures et acide formique :



$$\text{R-C}\equiv\text{C-}\,\vdots\,\text{-CHO} \quad \rightarrow \quad \text{R-C}\equiv\text{CH} + \text{HCO}^2\text{H}$$
$$+ \text{H-}\,\vdots\,\text{-O-H}$$

Mais le plus souvent il y a d'abord hydratation en cétone, puis coupure :



$$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-C}\equiv\text{C-CO}^2\text{H} \xrightarrow{+\ \text{H}^2\text{O}}$$

Acide amylpropiolique.



$$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-CO-CH}^2\text{-CO}^2\text{H} \rightarrow \text{C}^5\text{H}^{11}\text{-CO-CH}^3 + \text{CO}^2$$

Acide caproylacétique — méthyl-amylcétone.

Malgré leur caractère franchement spéculatif, ces recherches ont reçu des applications industrielles, parfois bien inattendues : ce qui prouverait une fois de plus, s'il en était encore besoin, l'intérêt pratique de la recherche pure, poursuivie sans préoccupations utilitaires. On vient de voir, en effet, que l'heptinecarbonate de méthyle a connu un grand succès en parfumerie, sous le nom de « vert de violette ».

Des propriétés odorantes ont été reconnues à d'autres corps analogues, et M. Delange a largement développé ce chapitre de la chimie des parfums.

***

Le sous-azoture de carbone C^4H^2 (butinedinitrile).

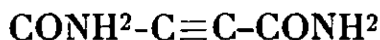
Un travail remarquable et qui fit sensation, lors de sa publication en collaboration avec M. Bongrand, devait aboutir à l'obtention d'un corps constitué uniquement de carbone et d'azote : le sous-azoture de carbone. Voici en quels termes Moureu présentait en 1911, cette découverte qui datait de quelques mois à peine ;

« Il y aura bientôt un siècle — c'est exactement en 1815 — que « Gay-Lussac découvrit le cyanogène. Depuis cette époque, on « n'avait pas obtenu d'autre composé défini qui fut exclusivement « formé de carbone et d'azote. Nous avons, M. J. Ch. Bongrand et « moi, isolé un corps de cette nature, auquel l'analyse élémentaire « et la détermination de la densité de vapeur assignent la formule « C^4N^2 (8). Le cyanogène C^2N^2 étant l'azoture de carbone, nous « appelons la nouvelle substance sous-azoture de carbone. »

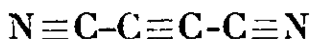
« Cette nomenclature est analogue à celle qui sert à désigner les « oxydes du carbone. Voici ce parallélisme :

« CO^2. -Bioxyde de carbone (anhydride carbonique)	
« CO . -Oxyde de carbone	C^2N^2. Azoture de carbone (cyanogène)
« C^3O^2. -Sous-oxyde de carbone.	C^4N^2. Sous-azoture de carbone

« Nous avons préparé le sous-azoture de carbone en soustrayant « deux molécules d'eau à la butine-diamide :



« Sa structure et sa fonction chimiques découlent de ce mode « d'obtention : c'est le butinedinitrile :



« ou dicyanacétylène, qu'on peut envisager aussi comme un cya- « nure de carbone $C^2(CN)^2$.

« Le sous-azoture de carbone fond à 20°,5-21° en un liquide inco- « lore, qui se solidifie par le moindre refroidissement en gros « cristaux blancs. En le chauffant très légèrement, on peut le subli- « mer sur une paroi froide; il se présente alors en fines aiguilles

(8) Depuis lors, un petit nombre de nouveaux azotures de carbone, ont été découverts, entre autres le perazoture, CN^4, de M. Darzens.

« blanches. Il bout à 76° sous la pression de 753 mm. Par son odeur, « ainsi que par les propriétés violemment irritantes de sa vapeur, « il rappelle le cyanogène.

« Très aisément combustible, le contact d'un corps en ignition « l'allume instantanément. Sa vapeur prend même feu spontané« ment à l'air vers la température de 125°, propriété analogue à celle « bien connue du sulfure de carbone CS^2, dont le point d'inflamma« tion à l'air est voisin de 150°. La flamme qu'il présente à la com« bustion est pourprée, rappelant par là encore le cyanogène. »

La formule de ce corps laisse prévoir une haute réactivité : elle contient, en effet, une accumulation de trois triples liaisons dans une molécule formée de six atomes seulement. Effectivement, le sous-azoture de carbone réagit immédiatement, et parfois avec violence, sur un grand nombre de corps simples et composés : halogènes, hydracides, ammoniac, amines, alcools, etc. Les produits résultant de l'addition de ces réactifs sont bien définis et souvent cristallisés : ils donnent lieu, à leur tour, à des réactions de dédoublement fort nettes.

Une étrange anomalie est présentée par le point d'ébullition du butine-diuitrile : il y a 190° de différence entre le point d'ébullition du dinitrile acétylénique, NC–C≡C–CN, (éb. 76°) et celui du dinitrile saturé correspondant, le nitrile succinique, $NC-CH^2-CH^2-CN$, (éb. 266°) alors que généralement la différence n'atteint qu'un petit nombre de degrés entre les corps acétyléniques et leurs correspondants saturés. Cette anomalie est due précisément, comme l'ont fait remarquer les auteurs, à l'absence d'hydrogène : on la retrouve pour les autres rares composés organiques dépourvus de cet élément (cyanogène, sous-oxyde de carbone, etc.).

Très voisin du sous-azoture de carbone, mais s'en différenciant par la présence d'un atome d'hydrogène, le cyanacétylène, HC≡C–C≡N, n'était pas encore connu. Ce curieux composé, l'un des rares corps organiques à un seul atome d'hydrogène, ne pouvait manquer d'exciter la curiosité des heureux auteurs de la précédente découverte. Ils ne tardèrent pas, en effet, à décrire cette substance : liquide très volatil, facilement cristallisable, fortement irritant pour les muqueuses et doué, lui aussi, d'une grande réactivité.

En appliquant au cyanacétylène la réaction classique de doublement des acétyléniques vrais, les auteurs ont entrevu un nouveau sous-azoture de carbone, C^6N^2 ou N≡C–C≡C–C≡C–C≡N. Le nouveau corps n'a été obtenu qu'en trop petites quantités pour une détermination complète.

Ces intéressantes études furent malheureusement interrompues par la guerre, puis par la mort de J. Ch. Bongrand, tombé glorieusement au Champ d'Honneur : elles ont été achevées avec l'aide de M. Mignonac.

***

Généralités sur la liaison acétylénique.

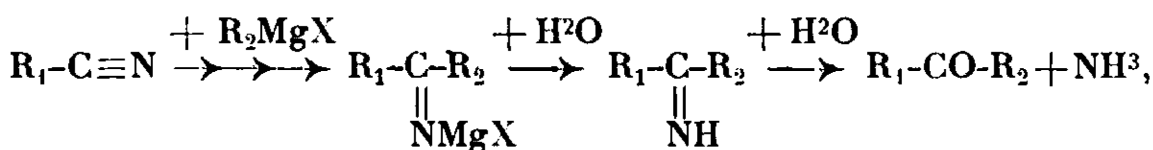
La préparation de composés acétyléniques nombreux et très variés offrait l'occasion de faire ressortir ce que la triple liaison

apportait comme propriétés communes à toutes les molécules où on la rencontrait. On en a vu plus haut les propriétés chimiques : les propriétés physiques n'ont pas été oubliées. Les constantes réfractométriques, le pouvoir rotatoire magnétique (en collaboration avec MM. P. Th. Muller et J. Varin), la chaleur de combustion (en collaboration avec MM. André et Boutaric) ont permis d'établir, pour chacune de ces grandeurs, un incrément caractéristique de la triple liaison (9), plus ou moins modifié par les particularités constitutives de la molécule.

***

Les cétimines.

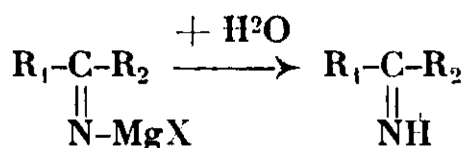
En essayant d'appliquer aux composés acétyléniques la réaction classique de M. Biaise pour la préparation des cétones, à partir des nitriles :



Moureu, en collaboration avec M. Mignonac, réussit à isoler le terme intermédiaire, l'imine, $\frac{R_1}{R_2}\!>C=NH$, auquel il donna le nom de « cétimine », le nom d' « aldimine » étant appliqué aux imines des aldéhydes R-CH=NH.

Ce travail n'a pas eu seulement pour résultat de préciser le mécanisme de la réaction de synthèse des cétones, il a mis au jour deux classes de composés : les cétimines à fonction simple (on ne connaissait alors que des imines à fonctions complexes), et les cétisocétimines.

Les cétimines s'obtiennent en arrêtant au premier temps la réaction de Blaise : on hydrolyse avec modération le produit d'action du réactif de Grignard sur le nitrile, c'est-à-dire le dérivé azoto-halogéno-magnésien de la cétimine.



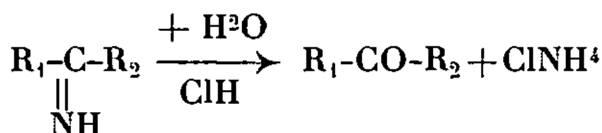
Le produit est séparé de la solution éthérée par précipitation sous forme de chlorhydrate, au moyen d'un courant de gaz chlorhydrique. On peut ensuite libérer la base de son sel, en traitant ce dernier par un courant d'ammoniac sec en présence d'éther anhydre.

Ce sont des huiles ou des solides à point de fusion peu élevé, incolores, à odeur légèrement vireuse, basiques et donnant avec les acides des sels cristallisés.

Les chlorhydrates ont fait l'objet d'une étude spéciale. Facilement solubles dans l'eau, ils forment une solution d'abord limpide, mais

(9) Les constantes magnétiques ont été déterminées par M. Pascal.

qui se trouble plus ou moins rapidement, parfois en quelques secondes, avec formation de cétone et chlorhydrate d'ammoniaque :

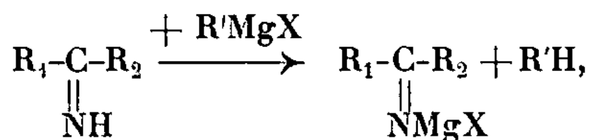


Ce dédoublement est d'une telle netteté qu'il peut être utilisé au dosage. A chaud, l'hydrolyse est beaucoup plus rapide.

Les cétimines libres sont beaucoup moins sensibles que leurs sels à l'action de l'eau.

Le chloroforme dissout en abondance ces chlorhydrates et permet aiusi de les séparer du chlorhydrate d'ammoniaque, qu'il ne dissout sensiblement pas.

Par leur hydrogène à l'azote les cétimines donnent les réactions habituelles des amines : réaction sur le réactif de Grignard avec libération d'hydrocarbure :



réaction sur les chlorures et anhydrides d'acides, avec formation de dérivés acidylés, $R_1\text{-}C\text{-}R_2 \,(=N\text{-}COR')$ beaucoup moins sensibles à l'action de l'eau pure que les sels et même que les cétimines libres.

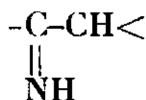
On obtient facilement les cétimines, $R_2\text{-}C\text{-}R_2 \,(=NH)$, où R_1 et R_2 sont des restes aromatiques; quand l'un des deux seulement est aromatique l'on rencontre de plus grandes difficultés. Les auteurs n'ont pas réussi à obtenir des cétimines exclusivement grasses (10).

M. Mignonac a donné, par la suite, une intéressante extension à ce travail, que plusieurs auteurs ont utilisé pour obtenir à l'état de pureté les cétones préparées par la réaction de Blaise.

* * *

Les cétisocétimines.

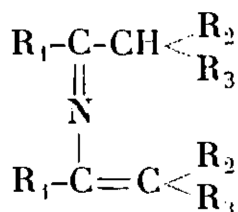
Si l'on conserve les cétimines à l'abri de l'humidité, par exemple en tube scellé, on constate que certaines sont stables et d'autres instables. Ces dernières se transforment peu à peu, en se colorant en jaune et en dégageant du gaz ammoniac; le processus est fortement accéléré par élévation de la température. Les cétimines qui donnent cette réaction sont celles où l'un des carbones voisins du groupement fonctionnel est porteur d'un atome d'hydrogène :



(10) Ch. Moureu et G. Mignonac, *An. Chim.* (9) t. 15, p. 322 (1920).

Le produit de la transformation a reçu le nom de cétisocétimine, en raison de sa constitution. Il est formé par élimination d'une molécule de gaz ammoniac entre deux molécules de cétimine.

De l'étude systématique qu'ils en ont effectuée, les auteurs ont conclu à la formule de constitution suivante :



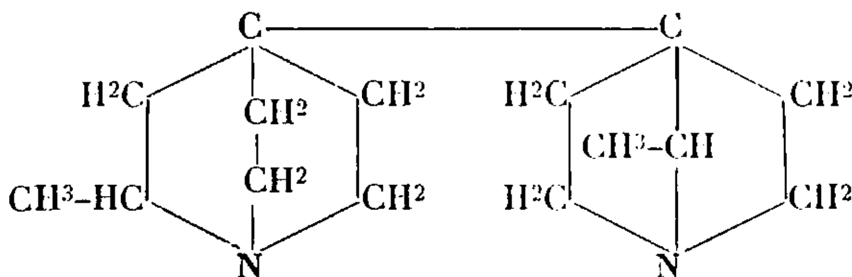
qui explique toutes les réactions de ces composés et spécialement leur dédoublement très net par hydrolyse en deux molécules de cétone et une molécule de gaz ammoniac.

***

Constitution chimique de la spartéine.

En collaboration avec A. Valeur, Moureu entreprit un travail de longue haleine, visant à fixer la constitution d'un principe naturel, la spartéine, alcaloïde du genêt à balais.

Cette importante étude est un modèle de précision dans les expériences et de logique dans les déductions. Elle a abouti, en 1912, à la formule de constitution suivante :



Le simple examen de cette formule renseigne éloquemment sur les difficultés qu'ont dû rencontrer les deux savants : saturation complète, absence de fonctions autres que la fonction amine, enchaînement complexe des carbones, atomes d'azote bloqués entièrement dans des noyaux bicycliques du genre quinuclidique, tout se trouvait réuni pour compliquer l'attaque régulière de la molécule par les réactifs et l'identification des fragments obtenus.

Moureu et Valeur surent jouer avec virtuosité de la méthode de dégradation d'Hoffmann. Ils réussirent à éliminer régulièrement les deux atomes d'azote, en décrochant successivement les six liaisons qui les fixaient au squelette carboné : ils obtinrent ainsi un hydrocarbure très curieux, le *spartéilène*, porteur de six liaisons éthyléniques.

Quant à la formule elle-même, Moureu et Valeur ont eu la modestie de ne la présenter que comme provisoire, malgré qu'elle rende bien compte des principales propriétés de l'alcaloïde.

Un aperçu général des nombreux faits découverts au cours de

cette collaboration a été dressé par Moureu quand il eut le chagrin de perdre son ami Valeur (11). On ne peut mieux faire que de s'y reporter :

« 1° En premier lieu, Moureu et Valeur confirmèrent la formule « brute $C^{15}H^{26}N^{2}$, donnée déjà par Stenhouse, puis contestée par « divers auteurs, et fixèrent les principales constantes physiques. « Ils établirent son caractère de base biacide et de base bitertiaire « (formation d'un diiodométhylate). Rectifiant les travaux d'Ahrens, « ils démontrèrent que la spartéine n'est pas méthylée à l'azote « et qu'elle est saturée.

« 2° L'étude de l'action de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle « sur la spartéine leur permit d'isoler deux monoiodométhylates « ainsi que deux monoiodoéthylates isomériques. Pour interpréter « ce phénomène, ils écartèrent, en raison de l'identité des produits « de décomposition par la chaleur des hydrates d'ammonium « dérivés des deux monoiodométhylates, l'hypothèse d'une isomérie « de position (fixation de l'iodure de méthyle sur l'un ou l'autre « des deux atomes d'azote), et ils conclurent à l'existence d'une « stéréoisomérie à l'azote.

« 3° L'application de la méthode de dégradation d'Hoffmann — « par méthylations successives — leur fournit une intéressante « série de dérivés. En partant de la spartéine ils arrivèrent finale- « ment à un carbure d'hydrogène possédant six doubles liaisons : « le spartéiiène, l'azote étant éliminé, à deux stades différents, sous « forme de triméthylamine. Le spartéiiène, de formule brute $C^{15}H^{10}$, « est à la spartéine ce que le pipérylène est à la pipéridine, ou le « conylène à la conicine. Cette série de réactions, notamment l'éli- « mination de triméthylamine à deux stades différents de la méthy- « lation, amena les auteurs à admettre que les deux atomes « d'azote de la spartéine sont engagés, par leurs trois valences, « chacun dans un double noyau.

« 4° Une isomérisation remarquable fut observée dans le cas de « certains dérivés de la dès-α-méthylspartéine. Le diiodhydrate de « dès-α-méthylspartéine se transforme, dans des conditions appro- « priées, en iodhydrate d'iodométhylate d'une base nouvelle, iso- « mère de la spartéine : l'isospartéine :



$$C^{15}H^{25}N^{2}(CH^{3})\,2HI \longrightarrow C^{15}H^{26}N^{2}(CH^{3}I)HI$$

« Le même phénomène a lieu avec le sulfate de dès-α-méthylspar- « téine. Sous l'influence des alcalis, le sulfométhylate d'isospartéine « donne l'hydrate de méthylisospartéinium, dont la décomposition, « avec perte d'une molécule d'eau, permet de revenir à la dès-α- « méthylspartéine. Une isomérisation du même ordre fut obtenue « en faisant agir l'iode, en solution alcoolique, sur la dès-α-méthyl- « spartéine : il y a fixation d'une molécule d'iode et formation d'un « iodométhylate d'iodoisospartéine, qui, par réduction, fournit un « iodométhylate d'isospartéine.

« L'isospartéine, dont le dichlorhydrate peut être obtenu aisé-

(11) Ch. Moureu, *Soc. Chim.* (1928).

« ment en chauffant le dichlorhydrate d'α-méthylspartéine, vers « 220°, dans un courant de gaz chlorhydrique, est, comme la spar- « téine, un liquide optiquement actif, possédant les caractères « d'une base bitertiaire saturée, non méthylée à l'azote; elle pré- « sente également, comme la spartéine, une stéréoisomérie à l'azote.

« L'examen des réactions d'isomérisation conduisant de la spar- « téine à l'isospartéine permit aux auteurs d'établir nettement la « présence d'au moins un noyau pipéridique dans la formule de la « spartéine. Le passage de la spartéine à l'isospartéine est en « effet analogue au passage classique de la N-méthylpipéridine à « la diméthylpyrrolidine où un noyau pipéridique se transforme en « noyau pyrrolidique.

« 5° La constitution de l'un des doubles noyaux de la spartéine « étant établie, quelle structure devait-on attribuer à l'autre? Au « début de leurs recherches, les auteurs avaient observé deux faits « en faveur d'une constitution symétrique de la spartéine : d'une « part, la décomposition des deux iodhydrates d'iodométhylates « α et α' de spartéine fournit un même monoiodhydrate de spar- « téine, d'autre part, la fixation d'une molécule d'iodure de méthyle « sur ce monoiodhydrate ne donne pas naissance à un iodhydrate « d'iodométhylate différent des précédents, mais conduit à la for- « mation simultanée de ces composés eux-mêmes. Toutefois les « auteurs avaient envisagé la possibilité de déplacements réci- « proques entre l'iodure de méthyle et l'acide iodhydrique, suscep- « tibles de fausser les conclusions concernant la symétrie de la « molécule de spartéine. Ils s'efforcèrent donc de résoudre expéri- « mentalement cette question.

« En premier lieu ils montrèrent que, contrairement aux résul- « tats annoncés par Scholtz et Pawlicki, si l'on combine la spar- « téine à deux iodoalcoylates différents, d'abord dans un certain « ordre, puis dans l'ordre inverse, il n'y a pas formation de paires « de diiodoalcoylates isomériques (fait qui aurait exclu toute pos- « sibilité de symétrie dans la structure de la spartéine).

« Puis dans l'impossibilité de démontrer directement s'il y avait « ou non échange entre l'iodure de méthyle et l'acide iodhydrique, « les auteurs prirent une voie détournée : ils appliquèrent à l'iso- « spartéine, de structure nécessairement dissymétrique si l'on « suppose symétrique la structure de la spartéine, les mêmes « réactions qui les avaient conduits à la conception de la symétrie « de la spartéine. Ils observèrent ainsi que l'action de l'iodure de « méthyle sur le monoiodhydrate d'isospartéine, qui aurait dû, « dans l'hypothèse d'une structure dissymétrique, donner un sel « nouveau, fournissait au contraire un iodhydrate d'iodométhylate « d'isospartéine identique à celui que l'on obtient en faisant agir « l'acide iodhydrique sur l'iodométhylate α de spartéine. Ils con- « clurent que ces expériences de la fixation d'iodure de méthyle « sur l'iodhydrate d'isospartéine n'est pas une simple addition : ce « fait était propre à jeter le doute sur le mécanisme de la même « réaction vis-à-vis de la spartéine et, par suite, sur les conclusions « concernant la symétrie de la formule de ce corps. »

La spartéine a été étudiée depuis par divers auteurs qui n'ont pu que confirmer dans leurs grandes lignes les résultats de ce travail fondamental.

***

Travaux divers.

Un certain nombre de travaux d'un haut intérêt ne se rattachent à aucune rubrique générale. Inspirés à divers moments de la carrière de Moureu par certaines opportunités, ils ne reçurent pas de développement ultérieur, soit qu'ils n'en comportassent pas, soit que les circonstances ne s'y fussent pas prêtées : les voici dans l'ordre chronologique.

Mode d'obtention des éthers-oxydes des phénols par réaction des alcoolates alcalins sur les acides sulfoniques.

Action du chlorure de thionyle sur certains composés minéraux et organiques. A signaler, entre autres résultats de ce travail, une intéressante synthèse de la cyanamide à partir de l'urée.

Action du réactif de Grignard sur les éthers nitreux, les dérivés nitrés, les éthers sulfoniques et sulfuriques. Ces réactions ont fait découvrir une bonne préparation de la N-diéthylhydroxylamine.

Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène, ainsi que sur la mousse de platine. Ce travail fut exécuté en collaboration avec Moissan.

Procédé de dosage des hydrogènes mobiles à l'azote réalisé avec M. Mignonac, et consistant en une commode utilisation de l'action bien connue des dérivés organomagnésiens (Meunier, Zerewitinoff, etc.).

Méthode de déshydrogénation des alcools par oxydation catalytique, au moyen de l'oxygène atmosphérique, en présence d'argent comme catalyseur. Cette élégante technique, mise au point en collaboration avec M. Mignonac, donne un moyen d'accès commode aux aldéhydes et aux cétones, à partir des alcools primaires ou secondaires. Elle a été fréquemment utilisée depuis.

Procédé général d'analyse immédiate par distillation fractionnée, publié en collaboration avec MM. Dufraisse et P. Robin.

Action du thiodiglycol sur les sels d'argent, décrite avec M. Murat.

Enfin, publications, en commun avec M. Brown, sur certains nitriles à fonction mixte du groupe propionique et sur les dérivés nitrés du bromure de benzyle.

***

Les gaz rares des gaz naturels.

La première publication sur les gaz rares des gaz naturels date de 1895, elle a trait à la « présence de l'argon et de l'hélium dans une source d'azote naturelle ».

Par la suite, Moureu, d'abord seul, puis avec la collaboration de M. Biquard, et, à partir de 1907, de M. Lepape, réunit les documents qui lui permirent dès 1911 de dégager, en collaboration avec M. Lepape, une loi concernant la répartition des divers gaz rares

dans la nature et d'en donner une ingénieuse interprétation astrophysique. Ces résultats firent l'objet en 1911, d'une conférence devant la Société Chimique de France, qui eut un grand succès. Une autre conférence a été donnée par Moureu à la Société Chimique d'Angleterre en 1923, sans parler de divers autres exposés d'ensemble. Les recherches ultérieures ne devaient y apporter aucune modification essentielle.

Du point de vue expérimental, le travail a consisté en une recherche systématique des gaz rares dans les gaz naturels d'origines les plus variées. Il comportait donc une longue série d'analyses de gaz, analyses dont la mise au point a présenté de sérieuses difficultés. Les gaz rares, en effet, corps chimiquement inertes, ne peuvent être décelés par aucune réaction : seul leur spectre permet de les reconnaître. Mais aucun gaz naturel ne peut être soumis directement à l'examen spectral ; les gaz rares s'y rencontrent à un degré de dilution tel que leur spectre caractéristique n'est pas perceptible. Il faut donc, par un fractionnement préalable, les concentrer suffisamment.

Le début de cette opération utilise les procédés ordinaires d'élimination par voie chimique. On enlève ainsi l'anhydride carbonique et les gaz combustibles, qui forment souvent une part importante des mélanges analysés; l'oxygène, s'il y a lieu, est écarté de même. On obtient alors un résidu gazeux formé surtout d'azote où les gaz rares se trouvent encore beaucoup trop dilués. Le traitement de ce mélange en vue de la caractérisation de ses constituants a été sans conteste, la partie la plus difficile du travail. En effet, au moment où fut entreprise cette tâche, rien de systématique n'existait encore comme technique et il fallut mettre sur pied une méthode d'analyse.

C'est dans cette période critique des débuts que Moureu donna la mesure de ses qualités scientifiques. Seul et avec des moyens rudimentaires, il se jetait dans l'inconnu d'une question, alors toute nouvelle, où il risquait de se trouver en concurrence avec les laboratoires les mieux pourvus. Que ne lui a-t-il pas fallu d'énergie, de persévérance et d'ingéniosité pour surmonter les inévitables obstacles de la mise en route et pour réussir à obtenir des résultats qui attirèrent l'attention !

Plus tard, lorsque les succès remportés lui eurent permis d'augmenter ses moyens d'action et de s'assurer le concours de collaborateurs distingués, il aimait à rappeler les péripéties de cette période initiale. Non certes, qu'il eut en vue de faire ressortir son propre mérite, il s'attachait au contraire à le laisser dans l'ombre, mais c'était pour lui l'occasion de dire sa reconnaissance envers ceux qui l'avaient encouragé ou aidé. Il aimait à citer le grand nom d'Armand Gautier, dont les conseils, l'autorité et l'appui moral eurent une si favorable influence sur le développement de ces recherches. La conjonction de ces deux belles intelligences se manifesta d'ailleurs en outre, par une collaboration plus étroite, dont témoigne la publication en commun d'études sur les eaux minérales (1907 et 1911).

Il n'oubliait pas non plus l'accueil qu'il avait reçu à l'observa-

toire de Meudon, où M. Deslandres lui avait donné les plus précieuses indications. Enfin comment ne pas mentionner en quels termes affectueux il parlait des services que lui avait rendus M. Rigaut, qui était alors préparateur de la Chaire de Chimie Minérale à la Sorbonne ?

C'est ainsi que furent jetées les bases de la technique qui, avec d'importants perfectionnements, auxquels sont attachés les noms de MM. Biquard et Lepape, devait être utilisée désormais. En voici les grandes lignes.

Le mélange gazeux, après élimination de l'anhydride carbonique, de l'oxygène et des gaz combustibles comme on l'a vu plus haut, est privé d'azote par l'un des procédés habituels : Moureu a choisi de préférence le passage sur du calcium métallique à chaud. On obtient ainsi les gaz rares en bloc. On en détermine le volume sous pression connue, puis on les soumet au fractionnement. Cette opération met à profit les travaux de J. Dewar sur les propriétés du charbon de bois refroidi et en particulier du charbon de noix de coco.

Par un refroidissement énergique (air liquide) on rassemble dans les pores de la matière absorbante les gaz les plus facilement condensables : xénon, krypton, argon, tandis que les autres, néon et hélium, restent libres. Les premiers ont été appelés « gaz lourds », dénomination justifiée par leur densité plus forte, et, par opposition, les seconds ont été appelés « gaz légers ». Une séparation préliminaire en deux groupes se trouve ainsi réalisée ; il suffit d'aspirer les gaz non adsorbés, puis de dégager les autres par chauffage à une température convenable. M. Lepape a fait une ingénieuse application de ce procédé de séparation par adsorption à l'extraction du krypton et du xénon de l'air.

Les gaz légers sont le plus souvent constitués surtout par de l'hélium, le néon ne s'y trouvant qu'en traces infimes (12).

Les gaz lourds contiennent principalement de l'argon, les deux autres, krypton et xénon, ne s'y trouvant qu'en faibles proportions. On peut donc, en première approximation, considérer les gaz légers comme formés d'hélium et les gaz lourds comme formés d'argon. On obtient rapidement de la sorte une indication intéressante sur la composition du mélange gazeux primitif.

On a ainsi reconnu de bonne heure, l'allure en quelque sorte indisciplinée de l'hélium. Si l'on calcule chaque fois, en effet, le rapport en volume des gaz légers et des gaz lourds ou, pour abréger le rapport hélium-argon, on trouve les valeurs les plus variables suivant l'origine du gaz examiné. Ainsi, en prenant comme unité la valeur de ce rapport pour l'air, on trouve des chiffres tels que 31095 pour un grisou de Mons (Agrappe) et entre ces valeurs extrêmes, 1 et 31 000, s'échelonnent tous les termes intermédiaires possibles. Il n'existe donc aucune relation simple entre les teneurs des gaz naturels en hélium et en argon.

Ce premier fractionnement permet en outre de caractériser immé-

(12) Il arrive aussi parfois, comme dans l'air, que la proportion de néon est élevée par rapport à celle de l'hélium.

diatement par examen des spectres, trois des gaz rares : d'une part, l'hélium et le néon, ce dernier grâce à l'intensité de ses raies rouges, et, d'autre part, l'argon. Le krypton et le xénon, noyés dans une grande masse d'argon, ne peuvent être décelés au spectroscope qu'après une nouvelle concentration. A cet effet, on élimine une grande partie de l'argon en soumettant les gaz lourds à un nouveau fractionnement par adsorption sur le charbon de noix de coco, mais cette fois-ci, à une température beaucoup moins basse. Le mélange que l'on extrait de la matière adsorbante par échauffement se trouve suffisamment enrichi en krypton et xénon pour que l'on puisse y caractériser sans peine ces deux éléments : en fait, ils ont été caractérisés à côté des trois autres, chaque fois que l'on en a effectué la recherche.

On s'est alors préoccupé d'évaluer l'ordre de grandeur des concentrations de ces deux gaz. En principe, la méthode revient à apprécier les différences d'intensité de deux raies spectrales voisines appartenant l'une au gaz à doser, l'autre à l'argon. Comme il y a moins d'incertitude à constater des égalités d'éclat qu'à chiffrer au jugé des différences, on amène à égalité les intensités lumineuses des deux raies spectrales à comparer, en agissant sur les facteurs qui en règlent les variations relatives, c'est-à-dire pratiquement la dilution et la pression. On connaît, d'après le rapport des volumes, le degré de concentration résultant du traitement préalable au charbon ; avec cette donnée et la pression marquée au manomètre, on déduit la teneur cherchée au moyen de courbes établies une fois pour toutes à partir de dilutions connues. L'approximation de ces mesures a été estimée à 1/10 pour le krypton ; la précision est moindre pour le xénon.

Cette méthode permet, en opérant seulement sur 100 cm³ d'air, de montrer que l'air contient 20 fois plus de krypton et de xénon que W. Ramsay n'en avait trouvé.

Ces recherches ont été étendues à un très grand nombre de gaz naturels, principalement aux gaz spontanés des sources thermales, mais aussi à d'autres, tels que les grisous, gaz combustibles divers, etc. Le long travail expérimental qu'elles représentent a été exécuté avec la collaboration de MM. Biquard (jusqu'en 1907), Lepape (depuis 1907) et Geslin (depuis 1919).

Des chiffres ainsi accumulés Moureu fit ressortir les principales constatations suivantes :

En contraste avec la fixité de composition de l'air, ces mélanges gazeux ont des compositions fort différentes de l'un à l'autre et, en particulier, leur teneur en gaz rares prend les valeurs les plus dissemblables depuis de très faibles quantités, comme par exemple à la source Chomel (Vichy), jusqu'aux proportions dépassant 10 0/0, comme à certaines sources de Santenay.

Mais si l'on compare entre elles les proportions relatives des gaz rares entre eux, on observe au contraire une relative constance, l'hélium mis à part comme on vient de le voir. Le rapport du krypton à l'argon, par exemple, ne varie pas de plus du simple au triple dans toute la série des gaz examinés et, chose intéressante,

ce rapport a le même ordre de grandeur pour l'air. Pour le rapport du xénon à l'argon les écarts sont à peine plus accentués.

Ainsi, certains des constituants des gaz naturels paraissent être liés entre eux par une immuable hiérarchie qui a fixé leur ordre de prépondérance.

Cet ensemble confus de régularités et d'irrégularités n'offrait pas un aspect très encourageant pour le théoricien : combien s'y seraient rebutés ! Avec Moureu cette difficulté fut non pas un obstacle, mais un stimulant pour son imagination, qui se trouvait alors dans toute la fougue de la jeunesse. Alors qu'il est facile d'interpréter la divergence des compositions par la diversité des origines, comment expliquer les rapports constants ? L'hypothèse envisagée repose sur l'inertie chimique des gaz rares et leur état gazeux qui les maintient en mélange homogène.

Voici en quels termes Moureu résumait ses conceptions (Conférence de Londres 1923) :

« Reportons-nous par la pensée, dans l'histoire de la genèse du « système solaire, jusqu'à la nébuleuse génératrice. Tous les corps, « éléments libres ou combinaisons, sont à l'état gazeux, et la masse, « grâce à d'inévitables tourbillons et brassages, doit être un mélange « relativement homogène dans toutes ses parties. Le fragment « constitutif de la Terre se détache, et celle-ci comprend bientôt « trois régions concentriques : une masse incandescente en fusion, « une écorce solide essentiellement hétérogène, et l'atmosphère « gazeuse. Les phénomènes géologiques, lents et continus, ou « brusques et violents, se poursuivent sans interruption. Au cours « de cette incessante évolution de la Planète, tous les corps doués « d'affinités chimiques ont contracté des combinaisons mutuelles. « Seuls, les gaz rares, en vertu de leur inertie chimique, sont « restés en totalité libres, et, en quelques points ou par quelques « mécanismes qu'ils se soient concentrés ou dilués, ils n'ont pu « qu'être des témoins indifférents et respectés de tous les boule- « versements géologiques qui se sont accomplis et de toutes les « métamorphoses dont la matière a été le siège.

« Considérons spécialement le krypton et l'argon. Il est clair que « le rapport entre les proportions de ces deux gaz devait être sen- « siblement le même, au début, en tous points de la nébuleuse. Si, « dans la suite des temps, il est arrivé qu'il se soit altéré locale- « ment, des actions physiques ont seules pu en être la cause : « occlusion, diffusion, dissolution, etc. ; et ce rapport n'a, par con- « séquent, dû subir, dans les divers points de la planète, que de « faibles modifications. En d'autres termes, le mélange des deux « gaz doit, à ce point de vue, se comporter sensiblement comme « un gaz unique ».

D'autres considérations pleines d'intérêt furent, en outre, dégagées par Moureu.

L'hélium, qui « fait bande à part », n'a, lui au contraire, aucune raison d'être rencontré en proportions fixes, puisque les roches en créent constamment par désintégration des éléments radioactifs

qu'elles renferment. Comme les proportions de ces corps sont variables d'un point à l'autre du globe terrestre, et que l'hélium est plus ou moins retenu par les milieux où il prend naissance, on comprend tout naturellement l'absence d'uniformité dans la répartition de ce gaz.

Quant à l'azote, élément « relativement inerte », on doit s'attendre à lui voir subir un sort analogue à celui des gaz rares, l'hélium excepté. Effectivement, l'azote « suit partout les gaz rares, dont il est le diluant constant » dans des rapports peu éloignés d'une valeur moyenne.

Accessoirement, la présence des gaz rares dans un échantillon d'azote permet d'affirmer qu'il s'agit d'azote « minéral », c'est-à-dire ne provenant pas de la destruction de composés chimiques azotés et spécialement des matières organiques azotées. C'est le cas des grisous, dont l'azote aurait fort bien pu avoir pour origine celui des houilles : sa teneur en gaz rare doit le faire considérer comme ayant une origine « minérale ».

D'un autre point de vue, ces résultats laissent peu d'espoir de trouver une source de gaz rares plus facile à « exploiter » que l'air de notre atmosphère, l'hélium étant naturellement mis à part ; le fait est regrettable en raison des multiples applications qu'ont déjà et que pourraient avoir ces curieux éléments. Il est vrai que l'air considéré comme « minerai » de gaz rares, s'il a l'inconvénient d'être peu riche, a, par contre, l'avantage de s'offrir en quantités illimitées ; il tient à notre portée des trésors dont les travaux de Georges Claude ont fait connaître l'inestimable valeur pratique.

* * *

La radioactivité.

La génération continuelle de l'un des gaz rares, l'hélium, par les éléments radioactifs devait naturellement induire à considérer la radioactivité des milieux où l'on faisait les prélèvements.

Cette étude de la radioactivité présentait, en outre, un intérêt d'un ordre tout autre : elle apportait de nouvelles précisions sur la composition des sources thermales, dont l'action thérapeutique est encore si mystérieuse. Enfin on devait en attendre des données intéressantes pour la géologie et la physique du globe.

A la recherche et au dosage des éléments radioactifs dans les divers milieux, mais principalement dans les sources thermales, sont attachés les noms de nombreux savants, parmi lesquels il convient de citer Curie et Laborde. Les mesures sont facilitées à un degré exceptionnel par l'élégant dispositif, actuellement classique, de MM. Chéneveau et Laborde.

Puisque l'hélium se trouve fort inégalement réparti dans les sources naturelles, ne devait-on pas s'attendre à ce qu'il fût plus abondant là où se rencontraient les plus grandes concentrations en matière radioactive ? Il n'en est rien, on pourrait même presque dire que c'est le contraire qui a été observé : le plus souvent, aux fortes teneurs en hélium correspondent de faibles radioactivités.

Cette observation inattendue imposait à Moureu la conclusion suivante : l'hélium dégagé par une source n'est pas celui que créent à tout instant les matières radioactives de même origine. Certes cet hélium « jeune » forme nécessairement un appoint de la masse totale, mais en infimes proportions : la presque totalité provient de réserves anciennes, accumulées au cours des âges, en un mot, c'est de l'hélium « fossile ». Un simple calcul démontre par l'absurde la même conclusion : telle source thermale, si elle ne disposait d'aucune réserve pour assurer son débit ordinaire d'hélium, devrait alors rassembler la production normale par désintégration radioactive d'une masse de roches pesant 46 milliards de tonnes. Cette gigantesque lixiviation n'est manifestement pas possible.

Ces réserves d'hélium fossile paraissent avoir certaines distributions géographiques pleines d'intérêt pour la géologie et la physique du globe.

En ce qui concerne les sources thermales, nul n'a encore réussi à trouver une relation simple entre leurs effets physiologiques et leur radioactivité. Le fait bien connu que les eaux perdent peu après leur sortie du griffon une part de leur puissance curative aurait pu être relié au phénomène de la destruction rapide des émanations radioactives. L'émanation du radium (radon), par exemple, se détruit, on le sait, de moitié en moins de 4 jours (3,85), et la destruction est pratiquement totale au bout d'un mois : beaucoup plus rapide encore est la destruction du thoron et surtout de l'actinon, dont les périodes sont respectivement 54 secondes et 3,9 secondes. Or la radioactivité des eaux minérales prises au griffon est due en presque totalité aux émanations, surtout celle du radium. Malheureusement, aucun lien certain n'a été encore reconnu entre les deux sortes de phénomènes.

« La thérapeutique constate, disait à ce propos Moureu devant « un auditoire de Médecins, la Chimie et la Physique expliquent, « ou tâchent d'expliquer, et elles donnent en outre au thérapeute « des indications utiles. D'ailleurs, maintes sources, douées d'une « réelle efficacité, non seulement n'accusent qu'une insignifiante » minéralisation saline, mais encore, par surcroît, ont été trouvées « fort peu radioactives. Qu'est-ce à dire ? Tout simplement qu'il y « a en elles autre chose encore que ce qu'on a vu jusqu'ici ».

Dans les derniers temps, Moureu avait entrepris à la station de chimie végétale de Meudon, en collaboration avec MM. Lepape, Trannoy et Geslin, des recherches sur les relations entre la radioactivité et le développement des plantes.

***

Thermochimie.

Successeur de Berthelot au Collège de France, Moureu eut le désir de maintenir très actif le service de thermochimie qu'il trouva en prenant possession de la chaire.

Un accident, la destruction de la bombe calorimétrique de Berthelot, lui donna l'occasion de rénover et de moderniser les techniques.

Au lieu de faire recopier purement et simplement l'instrument détruit, dont on conservait l'exacte reproduction à Meudon, il créa une nouvelle bombe ayant tous les avantages de l'ancienne mais ne contenant qu'une centaine de grammes de platine, au lieu de 1500 gr. Cette bombe est connue sous le nom de « bombe Moureu nº 3 », car ce fut seulement le troisième modèle qui donna aux essais toute satisfaction.

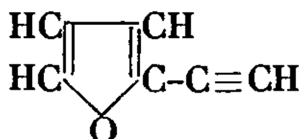
La détermination exacte de la capacité calorifique de cette bombe donna lieu à des travaux très méticuleux, où l'on n'hésita pas à utiliser des techniques spéciales, comme celle dont le principe a été publié en collaboration avec MM. Dufraisse et Landrieu. La méthode utilise deux calorimètres dont l'un sert de témoin : on cherche la quantité d'eau qui, dans le témoin, donne la même élévation de température que dans le calorimètre muni de la bombe, si l'on débite dans les deux la même quantité d'énergie électrique.

La technique de combustion thermochimique a été perfectionnée ensuite par MM. Landrieu et Baylocq ; depuis la mort de M. Landrieu, de nouveaux progrès ont encore été faits.

***

Recherches dans la série du furane.

Vu l'abondance et le bon marché du furfurol comme matière première, vu aussi l'analogie des réactions de cette aldéhyde avec celles de l'aldéhyde benzoïque, il était curieux de constater l'absence d'un dérivé du furane aussi simple que le furylacétylène :



alors que le dérivé benzénique correspondant, le phénylacétylène, C^6H^5-C≡CH, est connu depuis longtemps et s'obtient avec une très grande facilité.

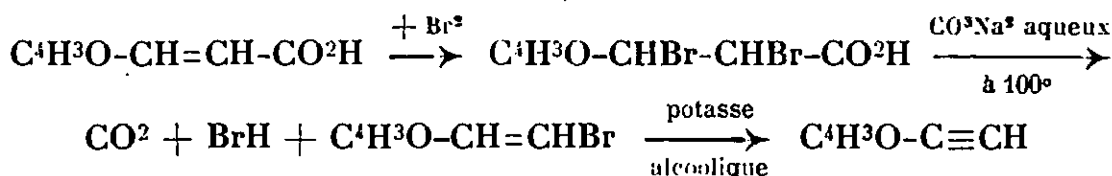
En essayant de combler cette lacune, on en eut bientôt reconnu les causes : les termes intermédiaires de la préparation sont tellement altérables qu'ils ont rebuté tous les chimistes ayant tenté de les obtenir.

Cette synthèse fut entreprise et menée à bien par Moureu et Dufraisse, avec la collaboration de M. Johnson.

Dans une première partie du travail ils ont essayé de partir de l'acide furylacrylique.

La synthèse du furylacétylène qui avait été primitivement envisagée est analogue à celle du phénylacétylène effectuée par Nef et la même méthode a été utilisée avec succès par Manchot pour la préparation de quelques dérivés, tels que le *p*-méthoxy- et le *m-p*-

méthylène-dioxyphénylacétylène. En remplaçant l'acide cinnamique par l'acide furylacrylique, on devait avoir les réactions suivantes :

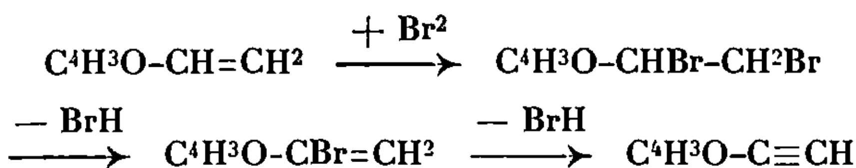


Cette voie n'a pas conduit au but, mais elle a permis de relever certaines observations qui présentent quelque intérêt pour la connaissance des propriétés si spéciales du noyau furanique.

Il n'est pas possible de ne fixer que deux atomes de brome sur l'acide furylacrylique, et, par conséquent, de s'arrêter à la saturation de la chaîne latérale. Le brome, aussi peu que l'on en ajoute, est absorbé à raison de 4 atomes par molécule d'acide, et quand il n'est pas assez abondant, il n'attaque que la quantité d'acide qu'il peut quadribromer, en laissant le reste inaltéré. Deux des atomes se placent sans aucun doute sur la liaison éthylénique. Quant aux deux autres, leur position n'a pas pu être déterminée avec certitude, mais tout porte à penser qu'ils se trouvent sur l'atome d'oxygène du noyau furanique, et par conséquent que le corps polybromé est un dérivé oxonium.

L'acide tétrabromé est un corps blanc bien défini, mais très instable : dès qu'on le met à l'air il subit une destruction totale avec fumées de BrH et coloration intense en vert puis en noir. Au bout de peu de temps il ne reste qu'un goudron. Les métaux lui enlèvent d'un seul coup tout le brome en régénérant l'acide furylacrylique.

Une autre réaction de préparation du furylacétylène, en partant du furyléthylène fut essayée. Elle est représentée par le schéma suivant :



L'écueil de ce procédé est l'extraordinaire instabilité des termes intermédiaires.

Le furyléthylène s'autoxyde et se résinifie en peu de jours. On a pu le stabiliser grâce aux antioxygènes (voir plus loin), ce qui a permis d'en constituer un stock, sans quoi l'on aurait dû, tout comme les devanciers, renoncer à la préparation du furylacétylène.

Quant au dibromure de furyléthylène et au furyléthylène monobromé, ce sont des produits à peine maniables. L'air les transforme en quelques instants en résines noires qui durcissent ensuite et deviennent complètement infusibles.

Il a fallu renoncer à les conserver et les traiter chaque fois au fur et à mesure de leur formation. Cependant le dérivé monobromé a été isolé, purifié et décrit. Il ne peut être manipulé que dans le vide : des techniques spéciales ont été réalisées à cet effet.

Le furylacétylène est un corps sensiblement plus stable que les précédents et même que le furyléthylène : toutefois, il est prudent de le conserver en présence d'antioxygènes.

A part l'odeur légèrement alliacée et le point d'ébullition un peu plus bas, il a les plus grandes analogies avec le phénylacétylène. Entre autres propriétés, il offre celle de donner avec l'alcool un mélange azéotropique titrant environ 38 0/0 de furylacétylène.

Ainsi s'est trouvée comblée une étrange lacune de la série furanique.

* * *

Recherches dans la série du diphénylphényléthinylméthane.

La découverte des radicaux libres par Gomberg a ouvert des aperçus nouveaux d'une incalculable portée sur les théories fondamentales de la chimie organique. Aussi les recherches sur les radicaux libres ont-elles été développées de tous côtés avec une grande activité, depuis le début du siècle.

L'influence de nombreux groupements sur la tendance du méthyle, $(R_1)(R_2)(R_3)C-$, à rester libre, a été examinée avec soin par de nombreux auteurs. Moureu et Dufraisse, se sont mis à leur tour sur la question, en se proposant de voir l'effet produit par l'introduction d'une fonction acétylénique entre le carbone méthanique et l'un des phényles du triphénylméthyle $(C^6H^5)(C^6H^5)(C^6H^5)C-$.

La grande réactivité de la triple liaison devait apporter d'instructives perturbations aux propriétés si spéciales du groupement triarylméthanique.

La première manifestation de la présence d'une liaison acétylénique a été la transformation constatée, en collaboration avec M. Mackall, du carbinol, $(C^6H^5)^2C(OH){-}C{\equiv}C{-}C^6H^5$, en cétone éthylénique, $(C^6H^5)^2C{=}CH{-}CO{-}C^6H^5$ (13).

L'éther chlorhydrique du même carbinol $(C^6H^5)^2CCl{-}C{\equiv}C{-}C^6H^5$, que plusieurs auteurs, se trouvant sur le même sujet, n'avaient pas réussi à obtenir en raison de sa grande instabilité, a été préparé, de même que l'éther bromhydrique : la constitution des deux a été établie.

Cet éther chlorhydrique a présenté une importance exceptionnelle dans les recherches du laboratoire de Moureu, puisqu'il constitue la substance mère du rubrène, type d'hydrocarbures très curieux qui ont fait l'objet d'études approfondies, comme on le verra plus loin.

Cet éther se transforme facilement sous l'influence de l'eau en carbinol correspondant, tout comme le fait le chlorure de triphénylméthyle. Mais il présente avec ce dernier une différence essen-

(13) Le phénomène a été étudié indépendamment par Meyer et Schuster, qui ont établi la constitution de la cétone. Cette réaction a été étendue depuis à la préparation d'aldéhydes α.β-éthyléniques.

tielle due à la triple liaison, car il se transforme aussi en la cétone éthylénique mentionnée plus haut.

En commun avec M. Blatt, ont été préparés les éthers-oxydes du carbinol; il a encore été relevé ici de nouvelles analogies avec la série du triphénylméthyle. Une difficulté imprévue s'est présentée: l'éther méthylique est peu soluble et cristallise très facilement. Au contraire, ses homologues sont excessivement solubles dans tous les solvants organiques et en particulier dans les huiles accessoires de la réaction.

Les analogies se poursuivent encore dans la collection des éthers-sels, qui ont été préparés avec M. Houghton. Ce sont, toutefois, des corps peu stables et s'altérant déjà à froid, même dans le vide. Comme on court le risque, on vient de le voir, qu'il survienne des isomérisations, il a été vérifié que la structure n'avait pas changé du fait de l'éthérification : on s'est assuré, chaque fois, que le carbinol était régénérable par saponification.

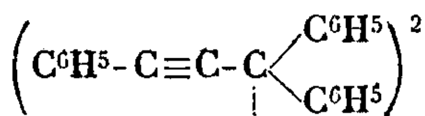
Une autre transformation intéressante est le passage direct des éthers-sels aux éthers-oxydes. Il suffit, par exemple, de chauffer l'acétate avec de l'alcool méthylique pour libérer presque quantitativement (96,5 0/0) l'acide acétique, facile à titrer acidimétriquement, et l'on obtient l'éther méthylique. L'action de l'alcool éthylique conduit de même à l'éther éthylique, et l'on a observé une réaction analogue en faisant agir l'alcool méthylique sur les autres éthers-sels. Ces faits rapprochent le diphénylphényléthinylcarbinol du triphénylcarbinol, dont l'éther acétique, par exemple, est attaqué par l'alcool éthylique avec mise en liberté d'acide acétique.

En possession du chlorure et du bromure de diphénylphényléthinylméthyle $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(Cl\ \text{ou}\ Br)<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ (éthers chlorhydrique et bromhydrique de carbinol), d'une part, et des renseignements résumés plus haut montrant la parenté de ces corps avec les corps correspondants du groupe du triphénylméthyle $(C^6H^5)^3C\text{-}$, d'autre part, on a essayé d'atteindre le radical libre monovalent $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(\text{-})<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$.

Moureu s'est naturellement inspiré des méthodes mises en œuvre par Gomberg et les autres savants, qui, à sa suite, ont cultivé le domaine des radicaux libres.

Une indication de bon augure était donnée par des expériences où l'on s'efforçait de préparer l'éther iodhydrique par double décomposition entre un iodure alcalin et l'éther chlorhydrique. Quelques précautions que l'on prît, on constatait toujours, comme dans le cas du chlorure de triphénylméthyle, une abondante libération d'iode. Il semblait donc que l'on allait retrouver le même parallélisme que pour les autres dérivés précédemment étudiés. La réalité n'a pas confirmé ces prévisions; si, à la vérité, l'on a réussi à obtenir un hydrocarbure correspondant à l'hexaphényléthane, il n'a pas manifesté cette tendance si remarquable à la dissociation que présente ce dernier, attendu que ses solutions sont incolores et qu'elles ne fixent pas l'oxygène libre.

Les analyses et les déterminations cryoscopiques (dans le benzène et le bromure d'éthylène) ont indiqué que le nouvel hydrocarbure était un dimère du diphénylphényléthinylméthyle :



Très stable à froid, il se décompose à chaud, en donnant, entre autres produits, un corps jaune.

L'éther bromhydrique, traité par le magnésium et l'éther absolu, a donné les mêmes résultats.

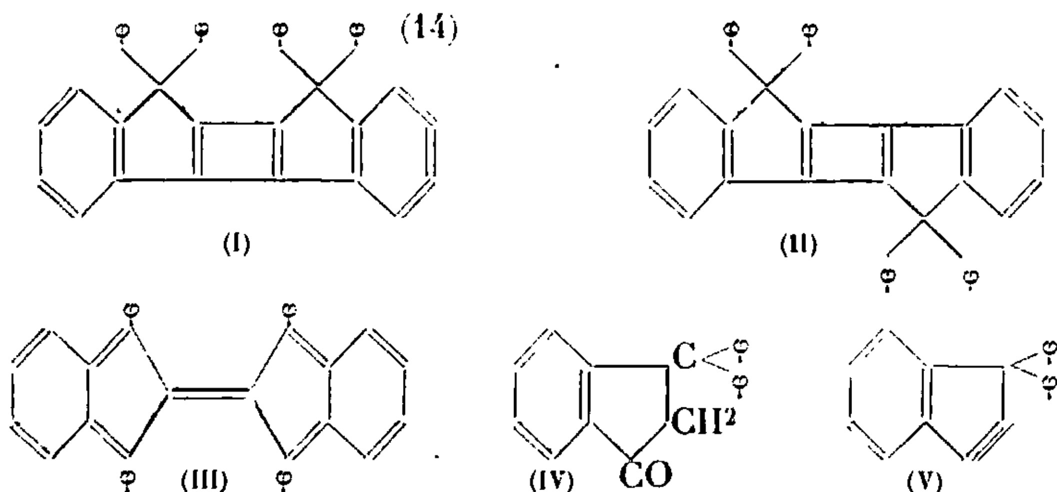
***

Recherches dans la série des phénylindènes et des phénylhydrindènes.

Ces recherches ont été exécutées par Moureu et Dufraisse avec la collaboration de MM. Badoche, Dean, Baylocq et Gagnon.

Elles avaient primitivement pour objet de fixer la constitution du rubrène (voir plus loin), en réalisant la synthèse d'une molécule répondant à l'une des formules I et II, qui avaient tout d'abord paru être les plus vraisemblables pour cet hydrocarbure.

Mais, par la suite, les travaux poursuivis dans d'autres voies faisaient ressortir la valeur de la formule III, qui a été finalement établie par l'étude des produits de la scission oxydante.



Il aurait alors pu sembler vain de continuer dans la direction primitive des essais de synthèse du rubrène qui paraissaient voués à un échec. Moureu n'y a cependant pas renoncé : d'une part, en effet, la constitution proposée ne pourra, vu son importance, être considérée comme définitivement hors de conteste que quand elle sera basée sur un ensemble de preuves concordantes, et, d'autre part, l'obtention d'isomères du rubrène ne sera pas sans intérêt pour renseigner sur la nature des groupements générateurs de peroxydes dissociables.

Les auteurs ont tout d'abord réalisé la synthèse de la β.β-diphé-

(14) Pour simplifier la représentation des formules, on indique le phényle (C^6H^5) par la lettre grecque φ.

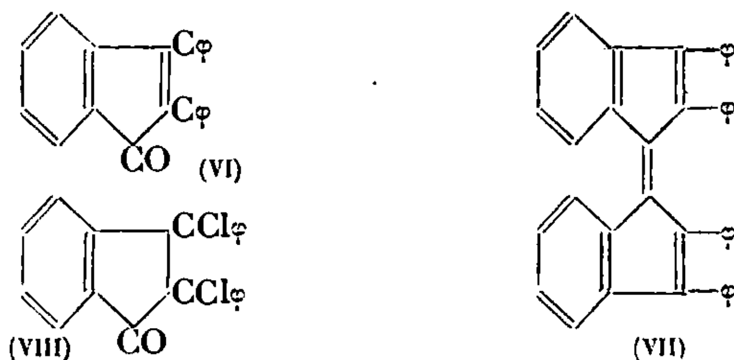
nylhydrindone (IV) qui n'était pas encore connue, ils en ont décrit un mode de préparation avantageux.

Partant ensuite de ce corps, ils se sont proposé de lui enlever les éléments d'une molécule d'eau, avec l'espoir que l'hydrocarbure acétylénique cyclique V, sans doute instable et même non isolable qui en résulterait, se dimériserait aussitôt suivant l'une des deux formules I et II ou suivant les deux à la fois.

La déshydratation directe des cétones étant une opération inconnue, ils ont dû prendre une voie indirecte.

Au cours de ces tentatives, on a observé une réaction de migration tout à fait intéressante : la migration d'un phényle le long d'une chaîne fermée. En effet, la β.β-diphénylhydrindone (IV), et surtout ses dérivés mono et dibromé, ont une grande tendance à expulser deux atomes (hydrogène ou brome) pour donner la cétone non saturée (VI) avec passage simultané d'un phényle de la position β à la position α. Le corps obtenu, α.β-diphénylindone, a été identifié par comparaison avec le produit obtenu par une toute autre voie (Orékhoff). La réaction est tellement nette qu'elle constitue une méthode de préparation avantageuse de cette indone.

Ayant ainsi entre les mains un procédé commode de préparation de l'α.β-diphénylindone VI, Moureu a tenté d'utiliser cette matière première pour obtenir l'hydrocarbure VII (ou son stéréoisomère), qui est un tétraphényldibenzobifulvène de formule $C^{42}H^{28}$, isomère du rubrène.



Il a essayé tout d'abord de transformer le groupe CO en CCl^2, qu'il aurait suffi ensuite de déshalogéner au moyen des métaux.

Le traitement par le perchlorure de phosphore a donné un résultat très net : la cétone fortement colorée (rouge brique) a été convertie en un corps incolore halogéné. Mais la composition du nouveau produit ne correspond pas à la formule attendue (où CO serait remplacé par CCl^2) : il y a eu addition de 2 atomes de chlore à la cétone initiale, avec formation du composé $C^{21}H^{14}OCl^2$. Le perchlorure de phosphore a donc fonctionné simplement comme source de chlore, ce qu'on a d'ailleurs confirmé en établissant la présence du trichlorure PCl^3 parmi les produits de la réaction, en proportions voisines des proportions théoriques.

Cette voie laissait peu d'espoir d'aboutir à l'hydrocarbure VII : cependant, en vue d'avoir une idée de la constitution du dérivé dichloré, dont la formation était assurément inattendue, quelques-unes de ses propriétés ont été étudiées.

D'après les réactions qui lui ont été trouvées, ce corps a reçu la formule VIII.

Moureu s'est alors proposé de réduire le groupement CO en vue d'obtenir l'alcool secondaire correspondant, dont les éthers halohydriques lui auraient permis de doubler la molécule par l'action des métaux et d'atteindre peut-être l'hydrocarbure cherché. A cet effet, l'élégant procédé de Schlenk par les dérivés métalliques a été utilisé.

Ces dérivés, traités par l'eau, donnent le carbinol correspondant :

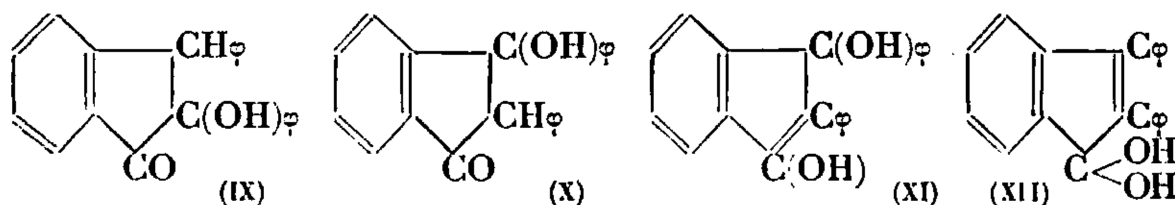


mais, ici, il s'est formé deux produits au lieu d'un seul. L'un correspond à la fixation de H^2; il perd sa molécule d'hydrogène par chauffage avec l'oxyde de plomb PbO en redonnant l'indone primitive. Quant au second, qui fond à 130°, on a eu la surprise de constater qu'il correspondait non pas à une hydrogénation, mais à une hydratation (fixation de H^2O) de la diphénylindone.

Cette réaction d'hydratation, sous l'influence du sodium, est vraiment déconcertante : aussi Moureu s'est-il efforcé d'en trouver le mécanisme. Schlenk et Bergmann ayant signalé dans cette action du sodium la production d'un corps très oxydable, on a supposé que ce dernier était un dérivé d'hydrogénation, et que, par autoxydation, il fixait un atome d'oxygène atmosphérique. Il y avait ainsi addition, en deux temps, des éléments de l'eau sur la molécule de l'indone : H^2 dans le premier temps (hydrogénation) et O dans le second (autoxydation).

Il est à remarquer que la molécule d'eau, ainsi fixée sur la diphénylindone, n'y est pas solidement combinée, puisqu'on peut l'enlever très facilement au moyen des agents usuels de déshydratation (anhydride phosphorique, chlorure de zinc), avec régénération quantitative de la diphénylindone.

Quelle formule faut-il attribuer à ce corps hydraté ? On peut hésiter entre les formules IX, X, XI et XII (celle-ci est un hydrate



de cétone), qui toutes quatre permettent de comprendre aisément l'élimination si facile de H^2O avec retour à la diphénylindone. On n'a encore aucune raison décisive de choisir entre elles.

* * *

Résines artificielles et leur pouvoir isolant électrostatique.

L'industrie des résines et matières plastiques synthétiques a pris, dans ces dernières années, un rapide essor et elle est appelée à se développer encore.

La production de résines naturelles ne suffit plus depuis longtemps et, au fur et à mesure que la consommation s'étend, il se crée de nouveaux besoins qui exigent une production chaque jour accrue. Non seulement le tonnage de résines fabriquées augmente, mais leur nombre et leur variété va en croissant, et il ne semble pas que de ce côté-là le marché soit près d'être saturé. Bien au contraire, une nouvelle matière, quand elle est intéressante, trouve facilement une clientèle propre, sans gêner celles qui ont déjà leurs débouchés. Cela tient à ce qu'aucune matière, quelles que puissent être ses qualités, ne réunit toutes les propriétés nécessaires à la multiplité des applications. Une résine ou une matière plastique nouvelle a donc des chances de combler quelques-unes des lacunes laissées par les autres.

Ces considérations ont engagé Moureu et Dufraisse à essayer de rendre utilisable la tendance bien connue de l'acroléine à se transformer en résines plus ou moins transparentes.

Mais auparavant, ils ont dû mettre un peu de clarté dans la question des modes d'altération de l'acroléine où régnait une grande confusion.

Ils ont établi tout d'abord, qu'il y avait deux modes de résinification et deux seulement, toute la variété des apparences étant due uniquement à la production simultanée, en proportions variables, des deux sortes de résines.

Le premier mode est la transformation en résine insoluble, disacryle de Redtenbacher : le deuxième est la transformation en résine soluble ou condensation visqueuse. Ils ont, en outre, établi avec précision, les conditions d'apparition de ces deux sortes de résines. La première, la résine insoluble ou disacryle, est due, dans les conditions ordinaires, à l'action catalytique des produits d'autoxydation de l'acroléine; par la suite, il a été montré que la lumière seule, sans oxygène, donnait aussi du disacryle (15). La deuxième sorte de résine, qui est soluble dans l'acroléine et dans de nombreux solvants organiques, est produite par l'action catalytique de diverses impuretés, au premier chef par les bases; un grand nombre de sels, particulièrement ceux des métaux lourds, produisent aussi cette résine.

En dehors de son intérêt théorique, cette étude donnait le moyen d'être maître de ces transformations, auparavant capricieuses et ne paraissant obéir à aucune règle. On pouvait alors, à volonté, soit les supprimer, quand il s'agissait de conserver l'acroléine, soit les diriger, quand il s'agissait d'obtenir l'une ou l'autre des deux résines. En fait, il en est résulté, d'une part, la possibilité d'emmagasiner l'acroléine en toute sécurité, ce qui a permis d'en faire un réactif industriel, et, d'autre part, le moyen d'obtenir des résines susceptibles de recevoir des applications.

La résine soluble a été soumise à une étude approfondie. Elle donne avec de nombreux solvants, des solutions visqueuses, dont l'évaporation laisse un vernis brillant et incolore. Déjà, sous cette forme, elle serait sans doute utilisable.

(15) Voir à ce sujet le paragraphe : Photochimie.

Elle peut subir une nouvelle condensation qui l'amène à l'état insoluble, mais sous une forme différente du disacryle. Quand le solvant dans lequel se produit ce deuxième stade est l'acroléine elle-même, le tout se prend en un gel dont la consistance va en augmentant. Pour tout un ensemble de raisons, ce gel n'est pas susceptible, tel quel, d'entrer dans la pratique.

Par contre, la condensation de l'acroléine en présence de phénols donne une matière utilisable qui a été désignée sous le nom d' « orca » (anagramme d'acro). Bien que formé comme les résines du genre « bakélite » par la condensation d'une aldéhyde et de phénols, l'orca ne saurait en rien être assimilé à ces matières, ni par le mode de formation, ni par les propriétés. Il est surtout remarquable par deux propriétés principales, qui le mettent à part de tous les produits similaires : une remarquable limpidité et un pouvoir isolant électrostatique extrêmement élevé. La limpidité est telle qu'examiné sous une épaisseur de 1 mètre il donne l'impression d'être « optiquement vide ». Cette propriété, jointe à certaines particularités de son pouvoir dispersif pour les radiations, pourrait le faire utiliser en optique. Quant au pouvoir isolant électrostatique il dépasse celui de toute matière comme, sauf l'ambre : l'étude et la mise au point ont été effectuées avec la collaboration de MM. Tampier, Gailliot, Martet et Bourboulon.

A la vérité, certains échantillons d'ébonite, préparés avec des soins spéciaux et d'ailleurs coûteux, ont un pouvoir isolant très élevé, mais cette matière prend assez rapidement, surtout quand elle est exposée à la lumière, une conductibilité qui va en augmentant. L'orca, au contraire, ainsi que cela a été démontré expérimentalement en collaboration avec MM. Tampier et Gailliot, voit son pouvoir isolant augmenter avec le temps.

Comme le prix et la rareté de l'ambre en interdisent l'usage pour les appareils électriques, l'orca se trouve être, à l'heure actuelle, le seul isolant électrostatique de grande valeur que les physiciens aient à leur disposition.

***

Etudes de photochimie.

La chimie des réactions où intervient la lumière a beaucoup préoccupé Moureu. Il y voyait l'une des orientations les plus riches d'espoir pour la chimie de demain; il était convaincu que les radiations permettront, quand on saura bien les manier, de faire et de défaire à volonté les structures chimiques les plus compliquées. Aussi fut-il au premier rang des chimistes qui appuyèrent la campagne de M. Jean Perrin en faveur de la photochimie : on sait que cette science a été choisie par la Fondation Edmond de Rothschild comme l'une des grandes questions sur lesquelles elle concentre son activité.

Trois séries de recherches ont été entreprises par Moureu et Dufraisse : l'une sur l'acroléine, la seconde sur le rubrène, et la dernière sur certains corps désignés sous le nom de « satellites du rubrène ».

a) En ce qui concerne l'acroléine, il a été établi tout d'abord que celles de ses molécules qui sont actives vis-à-vis de l'autoxydation ont une autre réaction caractéristique : la condensation en résine insoluble, ou disacryle. En d'autres termes, c'est la même sorte de molécules d'acroléine qui est seule apte à subir l'autoxydation et la transformation en disacryle.

Les deux réactions sont l'une et l'autre activées par la lumière, la deuxième l'étant incomparablement plus que l'autre.

De plus, la formation de disacryle est catalysée par les produits résultant de l'autoxydation de l'acroléine.

Les deux phénomènes ont été étudiés, en collaboration avec M. Badoche, à l'obscurité complète, puis à la lumière et enfin dans les diverses régions du spectre visible.

Il a été reconnu que ce sont les parties les plus réfrangibles du spectre qui sont les plus actives.

Alors que l'autoxydation a lieu en l'absence de toute lumière visible, la transformation en disacryle ne se produit pas à l'abri de la lumière, à la condition que l'on ait en même temps évité toute trace d'oxygène.

Cette dernière condition est fort difficile à remplir. Il ne peut suffire de faire le vide au-dessus du liquide, comme pour d'autres gaz, car, aussitôt dissous, l'oxygène se fixe sous forme de produit d'autoxydation, et ne peut plus être enlevé.

Il a été nécessaire de créer une technique spéciale, permettant de réaliser l'opération malaisée qu'est la rectification de l'acroléine et sa mise en ampoules scellées, à l'abri de toute trace d'oxygène et à l'obscurité complète. Le scellement doit être effectué lui-même sans vapeurs du corps, pour éviter les produits issus de leur pyrogénation. On devine les longs tâtonnements qu'il a fallu avant d'avoir pu réaliser une technique satisfaisante. Mais les résultats des expériences ont été d'une netteté parfaite : l'acroléine pure, rectifiée et conservée à l'abri de la lumière et de l'oxygène, ne se trouble pas pendant un an, alors que l'un ou l'autre de ces deux agents la trouble en quelques instants, par suite de la production de traces de disacryle.

La lumière seule suffit, en l'absence d'oxygène, pour déterminer la transformation de l'acroléine en disacryle, le fait est maintenant hors de conteste.

Bien qu'oxygène et lumière produisent séparément du disacryle, leurs actions simultanées paraissent se gêner mutuellement au lieu de s'exalter, comme on aurait pu le supposer. En conséquence, leurs modes d'actions ne sont pas identiques.

La conclusion la plus importante de ce long travail, a été la suivante : les antioxygènes protègent l'acroléine contre la lumière et contre l'oxygène. Mais la protection est infiniment plus efficace contre l'oxygène que contre la lumière.

Puisque ce sont les mêmes molécules actives qui donnent à la fois l'autoxydation et la transformation en disacryle, il s'ensuit, et là est le nœud de la question, que les antioxygènes n'agissent pas en abaissant purement et simplement la concentration en molécules actives.

Cette conclusion écarte toute une catégorie de théories proposées pour expliquer l'action antioxygène.

b) La photochimie du rubrène et de ses analogues s'est montrée particulièrement riche en faits nouveaux trouvés avec la collaboration de MM. Dean, Badoche, Willemart : on en verra plus loin la portée à propos de l'étude du rubrène.

Les spectres d'absorption caractéristiques des solutions de ces corps ont été déterminés avec précision dans la région visible : ils comportent trois bandes dont deux fort accentuées. Fait curieux, les maxima des bandes correspondantes chez les trois rubrènes connus coïncident sensiblement.

Les solutions sont fortement fluorescentes.

L'addition de l'oxygène libre au rubrène, avec formation d'oxyrubrène RO^2, est une réaction essentiellement photochimique : elle ne se produit pas à l'obscurité.

La réaction inverse, la dissociation, peut être photochimique ou thermique.

Quand on irradie à la température ordinaire une solution d'oxyrubrène, RO^2, il se produit ou il ne se produit pas de dissociation, avec apparition de la fluorescence et du spectre caractéristiques de l'hydrocarbure, suivant que la pression de l'oxygène au-dessus de la solution se trouve en deçà et au delà d'une certaine valeur critique.

Il existe donc, dès la température ordinaire, une tension de dissociation pour l'oxyrubrène : ce phénomène établit un étroit rapprochement avec l'oxyhémoglobine.

La dissociation peut aussi être thermique, c'est-à-dire avoir lieu par chauffage, sans irradiation. Elle commence au-dessous de 80°, mais elle est alors très lente : elle est rapide au-dessus de 100°.

Du point de vue photochimique, une autre particularité de la dissociation est à signaler : elle est accompagnée d'émission lumineuse. Si, se trouvant dans l'obscurité, on plonge dans un bain d'huile, préalablement chauffé à 180°, un tube contenant de l'oxyrubrène, on observe une vive lumière jaunâtre.

Ainsi, alors que l'absorption de l'oxygène se fait avec absorption de lumière, il semble que la restitution de l'oxygène soit accompagnée de la restitution de l'énergie lumineuse primitivement emmagasinée. L'équation complète de la transformation devrait alors s'écrire :



$$R + O^2 + \text{solvant} + \text{lumière} \rightleftarrows RO^2, \text{solvant, lumière}$$

c) La réaction génératrice du rubrène donne naissance en même temps à plusieurs autres corps, les satellites du rubrène. Moureu s'est naturellement préoccupé de rechercher chez eux la propriété fondamentale du rubrène, l'oxydabilité réversible; d'autant que, mise à part la communauté d'origine, plusieurs se rapprochent encore de cet hydrocarbure par leur composition centésimale.

Ces expériences, faites en collaboration avec M. Lotte, n'ont révélé chez aucun la propriété cherchée, mais elles ont permis de rencontrer des phénomènes de luminescence intéressants chez deux

d'entre eux, hydrocarbures qui ont reçu à cause de leurs teintes, les noms de corps brun et de corps jaune.

***

La catalyse d'autoxydation : antioxygènes et prooxygènes.

Nous arrivons maintenant à une étude qui a passionné Moureu pendant la seconde partie de sa carrière : la catalyse d'autoxydation par les antioxygènes et les prooxygènes. Il en avait entrevu le développement et la portée : il était fier d'en montrer les résultats aux Savants qui venaient lui rendre visite dans son laboratoire. Il se trouvait d'ailleurs confirmé dans son opinion par les témoignages d'estime qu'il recevait et les demandes de conférences ou d'articles qui lui parvenaient de nombreux pays, demandes auxquelles il répondait toujours avec empressement.

Cette étude prit naissance dans des circonstances fort imprévues, dont l'historique a été maintes fois relaté (16).

Elle a son origine dans la découverte que firent Moureu et Dufraisse du pouvoir empêchant vis-à-vis de l'autoxydation, exercé par un phénol (pyrocatéchine) sur une aldéhyde (acroléine).

Cette observation ne fut par fortuite : elle fut, au contraire, l'aboutissant logique d'un travail systématique sur les particularités de l'altération de l'acroléine, en relation avec la stabilisation de ce corps par les phénols (17).

De l'ensemble des observations rassemblées, il fut déduit *a priori* que les phénols devaient entraver l'absorption de l'oxygène libre par l'acroléine. De là l'idée d'une expérience qui, à l'époque, parut bien singulière, sinon même absurde dans son principe. Elle consistait, étant donné une matière très absorbante pour l'oxygène (l'acroléine), à lui adjoindre une autre matière elle-même avide d'oxygène (un polyphénol), dans la pensée que cet accouplement de deux appétits, loin d'accroître la consommation de l'oxygène, allait, au contraire, l'arrêter. Tel fut pourtant, en dépit de toute vraisemblance, ce qui fut constaté le dimanche 21 octobre 1917, et qui fut trouvé par la suite pour de très nombreuses matières (18) : c'était l' « action antioxygène ».

Ces expériences, toutes nouvelles qu'elles fussent, ne constituaient pas, cependant, les premiers exemples d'effets antioxygènes : d'autres observations fort intéressantes avaient été faites antérieurement (19), la plus connue étant l'extinction par diverses vapeurs de la luminescence du phosphore à l'air. Mais ces publications, malgré leur grand intérêt, ne laissaient pas l'impression que le phénomène pût dépasser l'horizon limité de quelques anomalies éparses ou de quelques recettes de conservation. Or, juste-

(16) Voir en particulier, *Soc. Chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1152.

(17) Voir précédemment p. 757.

(18) Des plis cachetés ont été régulièrement déposés à cette époque.

(19) Les références en ont été indiquées dans plusieurs mémoires, en particulier, dans *Chemical Rewiews*, 1926, t. **3**, p. 113.

ment, il s'agit d'un phénomène très général, dont le domaine est immense et les applications sans nombre.

En vue d'une exploration méthodique, Moureu créa au laboratoire de chimie organique du Collège de France un véritable service pour permettre d'accumuler en peu de temps un nombre considérable d'expériences, tout en assurant strictement l'exactitude des observations et leur vérification la plus minutieuse.

Un grand nombre des matières utilisées comme catalyseurs furent préparées de toutes pièces ; toutes furent purifiées avec un soin extrême, pour éviter les causes d'erreur dues aux impuretés. Il fallut, d'autre part, effectuer une multitude de mesures de vitesse d'absorption de l'oxygène, puisque chaque catalyseur était essayé avec plusieurs substances autoxydables, et souvent à plusieurs dilutions. Enfin, un contrôle rigoureux fut établi sur chaque expérience, sur les calculs et sur la construction des courbes ; des dispositions ont même été prises pour permettre, dans la plus large mesure possible, la vérification postérieure de toutes les données.

Les collaborateurs qui ont prêté leur aide pour ce long et difficile travail sont MM. Badoche, Berchet, Chaux, Johnson, Laplagne, Lotte, Panier des Touches.

Le bilan suivant, dressé en mars 1929, donne un aperçu de l'ampleur des investigations. A cette époque, l'action de 529 catalyseurs minéraux ou organiques avait été essayée vis-à-vis de nombreux corps autoxydables : ces derniers, corps définis ou matières naturelles, sont au nombre de plus de 30. Les mesures d'absorption de l'oxygène, au nombre de 88.500, avaient servi à établir un volumineux dossier de 5.100 courbes. Si l'on ajoute à cela la constitution d'un fichier comprenant plus de dix mille documents bibliographiques, on peut voir l'étendue de l'œuvre accomplie et la solidité des fondements sur lesquels ont été basées les conclusions.

Des techniques, variables suivant l'effet à observer, ont été mises en œuvre. Celle qui a été la plus utilisée repose sur le principe même de la toute première expérience, c'est-à-dire l'évaluation manométrique de la vitesse d'absorption de l'oxygène par la matière autoxydable, additionnée ou non d'impuretés diverses.

Grâce à elle la vraie nature du phénomène antioxygène a pu être fixée avec certitude. La protection par un antioxygène aurait pu consister, en effet, en une oxydation de ce dernier à la place du corps autoxydable : le corps protecteur se substituerait au corps protégé en attirant sur lui l'attaque par l'oxygène. L'inexactitude d'une telle conception n'apparaît point si l'on se contente d'observer le corps protégé.

En réalité, le phénomène consiste en une sorte de paralysie de l'oxygène qui semble avoir perdu sa réactivité. Ce gaz reste comme inerte au contact du corps autoxydable muni du corps protecteur, et, à la fin de l'observation, on le retrouve dans son état de pureté primitive, avec les deux corps inaltérés : c'est vraiment un effet « antioxygène ».

Il ne saurait être question de résumer, même succinctement, la multitude des observations effectuées. Voici simplement un bref aperçu de quelques-unes des acquisitions les plus saillantes.

Ce qui se dégage tout d'abord c'est la *généralité du phénomène antioxygène.*

D'une part, en effet, les corps autoxydables les plus variés, les minéraux comme les organiques, les simples comme les complexes, peuvent être protégés par adjonction d'une très petite quantité de matière étrangère.

D'autre part, la matière étrangère protectrice n'est pas d'une race privilégiée : on peut en trouver dans toutes les classes de corps, hormis, sans doute, celle des éléments dénués d'affinités chimiques.

En un mot, il semble qu'aucune matière, quelle qu'elle soit, ne puisse être exclue du phénomène antioxygène, soit dans le rôle de corps à protéger, soit dans le rôle de corps protecteur.

Ces notions ont été condensées dans les deux propositions jumelles que voici :

I. — Toute autoxydation doit pouvoir être entravée par un antioxygène approprié.

II. — Toute matière, apte à réagir chimiquement, doit pouvoir, dans des conditions expérimentales appropriées, fonctionner comme antioxygène.

En conséquence, alors qu'auparavant une action antioxygène semblait être un phénomène exceptionnel, à l'heure actuelle, ce serait plutôt une autoxydation insensible aux antioxygènes qui pourrait être regardée comme une anomalie.

Vu l'importance des autoxydations à la surface du globe, l'action antioxygène, par son caractère de généralité, doit être regardée comme l'un des grands phénomènes de la nature. C'est pour en souligner la profonde signification, tout en rendant un juste hommage au Maître disparu, qu'un illustre chimiste anglais, H. E. Armstrong, a désigné le phénomène sous le nom d' « effet Moureu » (20).

Une autre acquisition, peut-être plus curieuse que la précédente, mais assurément plus étendue encore comme portée théorique et pratique, a été *la parenté des catalyses inverses.* Cette appellation désigne la propriété qu'a un même catalyseur d'être apte à favoriser aussi bien qu'à entraver les autoxydations, de pouvoir fonctionner tantôt comme prooxygène, tantôt comme antioxygène.

Ainsi l'oxybromure de phosphore $POBr^3$, très actif comme antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, est, au contraire, un prooxygène énergique vis-à-vis du styrolène ; l'oxybromure de phosphore arrête l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, tandis qu'il accélère au centuple celle du styrolène.

Cet exemple a été pris au hasard entre cent tout aussi caractéristiques. La même particularité, plus ou moins accentuée, a été rencontrée dans les diverses familles de catalyseurs expérimentés. Qu'il s'agisse de l'iode, du soufre, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, du silicium, du bore, de nombreux métaux, qu'il s'agisse des éléments libres ou de leurs combinaisons mutuelles, à tout instant l'on retrouve ce renversement de l'activité catalytique.

(20) H. E. Armstrong, Conférence au Congrès International de Chimie appliquée de Barcelone (1929), Chimie et Industrie, t. 23, p. 71 (1930).

Le rapprochement des deux effets opposés va même plus loin. Non seulement un catalyseur peut inverser son action quand on l'oppose à divers corps, mais il peut agir aussi dans les deux sens sur l'oxydation d'un même corps, suivant les conditions expérimentales.

C'est ainsi. par exemple, que le sens positif ou négatif de la catalyse est réglé, pour certains catalyseurs, par le p_H du milieu où se produit l'autoxydation; ainsi, l'éthylxanthogénamide se comporte vis-à-vis du sulfite de sodium comme antioxygène, en milieu légèrement alcalin, et comme prooxygène, en milieu légèrement acide.

Parfois un changement insignifiant des conditions expérimentales, la simple présence d'une impureté, ont suffi à déterminer l'inversion. Enfin, sans que l'on sache pourquoi, un semblable retournement a été constaté plusieurs fois au cours même d'une autoxydation : l'iode, divers corps iodés, le disulfure de diéthylène retardent l'oxydation de l'acroléine dans une première phase, puis l'accélèrent dans la seconde. Au contraire, le thiophénol favorise au début l'oxydation de l'huile de lin, et par la suite la ralentit.

Cette parenté des catalyses inverses ne doit pas être perdue de vue dans la pratique de l'utilisation des antioxygènes, sous peine des plus graves déboires. Un changement, en apparence insignifiant, dans la nature du catalyseur, ou dans les conditions de son emploi, peut, en effet, inverser le sens de la catalyse : on aboutit alors à l'opposé du résultat espéré, puisque l'on précipite l'altération par l'oxygène au lieu de la ralentir.

En dehors du phénomène fondamental, qui est la fixation d'oxygène, l'autoxydation détermine un certain nombre de manifestations très variées qui ont été appelées les « phénomènes secondaires de l'autoxydation ». Ce sont des précipitations ou de simples troubles, des épaississements de liquides allant jusqu'à la dessiccation complète, des colorations, des odeurs et d'autres phénomènes encore.

Supprimant la cause des perturbations, les antioxygènes doivent donc supprimer en même temps les perturbations elles-mêmes. C'est effectivement ce que l'on observe : l'acroléine ne se trouble pins par précipitation de disacryle, le styrolène reste très mobile et ne donne plus la résine soluble dite métastyrolène, l'huile de lin peut être exposée à l'air en couche mince pendant six ans, sans rien perdre de sa fluidité, le furfurol ne se transforme plus en une encre épaisse, les corps gras ne rancissent plus.

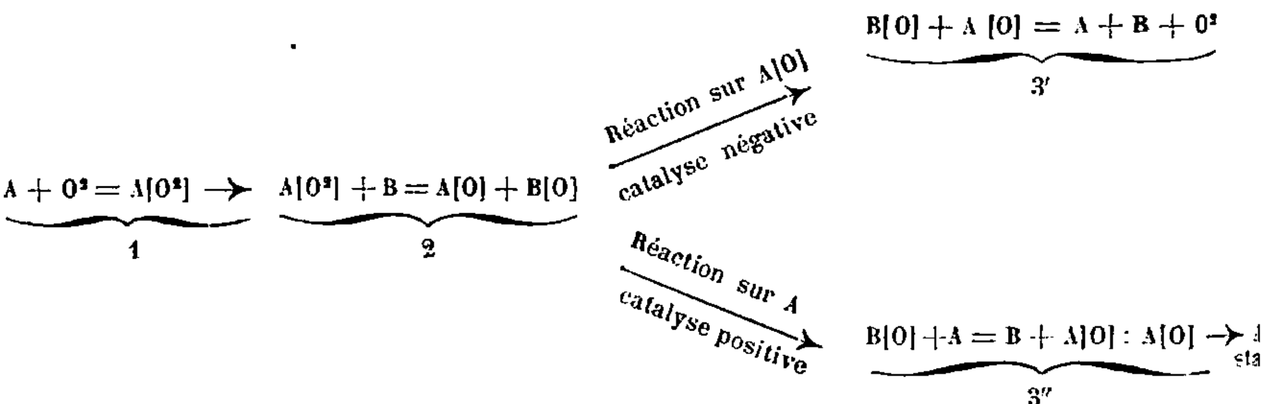
Le rôle protecteur des antioxygènes s'étend donc aux phénomènes qui accompagnent l'autoxydation et qui, pour être qualifiés de secondaires, n'en ont pas moins des conséquences appréciables, sinon parfois primordiales.

Quelle peut bien être la cause de la mystérieuse action des antioxygènes aux effets si variés ? C'était faire œuvre utile que d'essayer de répondre à cette question, car une théorie judicieusement établie est aussi féconde pour les progrès des applications que pour ceux de la science pure.

Celle qui fut émise (1923) attribue le premier rôle aux peroxydes,

corps dont l'intervention parfois décisive dans de nombreux phénomènes se trouva ainsi mise en relief pour la première fois.

Cette interprétation a été inspirée par une expérience classique : la réduction mutuelle de deux peroxydes antagonistes, avec libération d'oxygène. Elle a été condensée dans le schéma suivant :



où A représente le corps autoxydable, B l'antioxygène, O l'oxygène et les crochets [ ] autour de O l'oxygène dit « actif », c'est-à-dire doué de propriétés oxydantes.

D'après le premier système d'équation 1, 2 et 3', le corps autoxydable A capte une molécule entière d'oxygène pour donner un peroxyde *à potentiel d'oxydation élevé* $A[O]^2$; il partage ensuite avec l'antioxygène B, pour former les deux peroxydes antagonistes A[O] et B[O], qui se détruisent mutuellement avec libération d'oxygène. Tout se passe donc comme si rien ne s'était produit.

Ce schéma rend bien compte des deux particularités les plus essentielles de l'action antioxygène : sa généralité et sa parenté avec l'action inverse, ou action prooxygène.

Le raisonnement repose, en effet, exclusivement sur les propriétés de l'oxygène et il ne fait appel, en ce qui concerne les propriétés des protagonistes A et B qu'à leur affinité pour l'oxygène ; aucune exclusion n'étant requise, le phénomène apparaît donc comme très général, aussi bien du côté des corps autoxydables, A, à protéger, que du côté des antioxygènes, B.

Quant à la parenté entre les actions antioxygène et prooxygène, elle ressort du fait que le système d'équation 1, 2 et 3'', représentatif d'une catalyse positive, est commun pour les deux tiers avec le système représentatif de la catalyse négative. Le sens positif ou négatif de la catalyse reste donc indécis jusqu'au dernier stade et l'on sent par là qu'il doit falloir peu de chose pour l'inverser.

Il va sans dire que cette théorie, dont un résumé aussi squelettique ne peut donner la vraie physionomie, a subi le feu de la controverse. On ne saurait trop s'en féliciter, car ces discussions, auxquelles ont participé des physico-chimistes du monde entier et qui durent toujours, ont servi à préciser certains points essentiels des théorèmes qui sont à la base de notre concept de la catalyse. Il n'est d'ailleurs pas surprenant que l'apparition d'un phénomène imprévisible, comme la catalyse antioxygène, ait obligé à retoucher un peu certains énoncés que l'habitude tendait à faire considérer comme immuables. Aussi bien n'est-ce pas le sort habituel des lois

par lesquelles nous prétendons enfermer dans un texte simple la complexité de la matière?

Quoi qu'il en soit, non seulement la théorie a pu survivre aux critiques, mais, malgré les mérites de certaines autres, elle est toujours préférée par de nombreux auteurs : elle a permis de prévoir une multitude de faits, elle a suscité une foule d'expériences et elle est encore actuellement la seule qui rende compte avec simplicité, comme sans lacune, des particularités les plus caractéristiques. Une telle fécondité est pour une théorie, œuvre essentiellement transitoire, la meilleure des justifications.

Bien qu'encore relativement jeunes, les antioxygènes ont déjà commencé à recevoir de nombreuses et utiles applications.

Ils constituent tout d'abord un moyen de protection commode, économique et efficace contre la nocivité de l'air atmosphérique.

Les études auxquelles ils ont donné lieu ont même mis en relief l'étendue insoupçonnée de cette nocivité de l'oxygène, spécialement quand il passe sous la forme de peroxydes d'autoxydation, corps responsables des perturbations les plus hétéroclites, comme la catalyse de polymérisation, le cognement des moteurs à explosion, etc...

Enfin la considération des catalyses antioxygène et prooxygène a la plus grande portée pour expliquer divers phénomènes naturels.

Il est un domaine où les applications des notions nouvelles doivent faire naître de sérieux espoirs : c'est la biologie. La vie est en effet, conditionnée par l'oxydation, son étude doit donc être intéressée au plus haut point par les actions antioxygènes et prooxygènes. D'autant plus que les milieux vitaux sont formés de molécules, et aussi en élaborent, chez lesquelles a été fréquemment rencontrée, par ailleurs, une activité catalytique manifeste pour l'autoxydation.

A la vérité, les applications biologiques qui nous touchent pourtant de si près, puisqu'elles intéressent notre être lui-même, n'ont pas encore reçu un développement comparable à celui que l'on va rencontrer ailleurs. C'est qu'ici l'expérimentation est plus compliquée, l'interprétation des faits plus difficile, et, par suite, les progrès plus lents.

On doit faire confiance aux biologistes qui sont actuellement sur le sujet. Mais d'ores et déjà de substantiels résultats sont acquis : rôle biologique de diverses matières dans le règne végétal (Lutz), applications des fébrifuges (Artauit de Vevey), traitement de la tuberculose (Pissavy et Monceaux), propriétés du sang (Baudouin et Lewin), relations avec certaines infections microbiennes (Vincent), question des vitamines (Huston et Lightbody), etc. D'autre part, diverses conséquences biologiques, exposées en 1922 (21), ont été contrôlées expérimentalement et laissent entrevoir des applications, en particulier à la médecine.

Très en avance sur la biologie, l'industrie utilise largement les données sur les antioxygènes et les prooxygènes. Il n'est pour ainsi dire pas d'industrie qui, plus ou moins directement, n'ait à subir

(21) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 258.

quelque préjudice des manifestations multiformes de l'oxygène et qui ne soit, en conséquence, intéressée par les antioxygènes : industrie des corps gras, lésée par le rancissement et la résinification, sans parler des incendies spontanés, industrie des carburants, gênée par le « gommage », industrie des huiles de transformateurs, des lubrifiants, des essences (essences de térébenthine et parfums naturels), des matières colorantes, de la teinture, des textiles, de tant d'autres enfin qu'il serait fastidieux d'énumérer. Certaines, comme la métallurgie, ne méritent-elles pas une place à part parmi les victimes des déprédations de l'oxygène, ne serait-ce que par la masse de matière anéantie chaque année sous forme de rouille et dont le tonnage confond l'imagination ?

Il s'est même trouvé que les antioxygènes ont rendu des services là où l'on s'y serait le moins attendu.

L'exemple des moteurs à combustion interne est typique à ce point de vue. Leur rendement énergétique est limité par un phénomène parasite connu sous les noms de « choc » ou de « cognement ». Un savant américain, Midgley, a réussi à éviter ce désagrément par l'introduction dans le carburant de petites quantités de corps, appelés antidétonants. Partant de là, Moureu et Dufraisse établirent les propriétés antioxygènes des antidétonants et spécialement du principal, le tétréthyl-plomb ; ils émirent ensuite une hypothèse sur la nature jusqu'alors inconnue du cognement. Cette conception, qui attribue les perturbations aux peroxydes et qui est d'ailleurs connue maintenant sous le nom de *théorie des peroxydes* a été appuyée par une série d'expériences effectuées en collaboration avec M. Chaux ; à l'heure actuelle, elle est universellement admise. D'autre part, la théorie de l'action antioxygène a permis d'interpréter très simplement la propriété antidétonante des essences de « cracking » en la reliant avec l'oxydabilité bien connue de cette sorte de carburant. Ces précisions ont apporté d'utiles indications pour améliorer la marche du moteur, en renseignant sur la nature des défectuosités de fonctionnement, et, par suite, sur la manière de les éviter.

Mais, de toutes les industries, celle qui est la plus avancée dans la mise en œuvre des antioxygènes est l'industrie du caoutchouc.

Il est vrai que cette matière est particulièrement vulnérable par l'oxygène : son oxydabilité est la principale entrave au développement de ses applications. Aussi l'apparition des antioxygènes fut-elle accueillie avec faveur par les manufacturiers et les usagers du caoutchouc, surtout dans les pays tributaires des autres pour la précieuse gomme.

L'accroissement de la durée de vie du caoutchouc est en train d'en bouleverser l'industrie : dans ces dernières années, l'antioxygénation de cette matière a fait l'objet d'un nombre énorme de publications ou de brevets, et le commerce débite couramment, sous toutes sortes de marques, des antioxygènes.

Un spécialiste, Weber, prédisait cet essor, dès 1926 : « du point de vue valeur potentielle, écrivait-il (22), les antioxy-

(22) Webbr, *Ind. Engineer. Chem.*, 1926, t. 18, p. 963.

« gènes sont aujourd'hui dans la même position que les accéléra-
« teurs organiques il y a quinze ans. On peut prédire en toute assu-
« rance que leur développement technique égalera en importance
« celui des accélérateurs organiques. » Pour qui sait l'influence qu'ont eue les accélérateurs, c'est une haute estimation du futur des antioxygènes, et cependant la réalité est en train de dépasser la prédiction !

L'une des dernières publications de Moureu a justement trait à cette question (23) : c'était la description et l'étude d'un procédé d'application des antioxygènes, le « procédé par diffusion ». Cette technique était celle qui avait été utilisée antérieurement pour les expériences qui permirent d'annoncer, dès la première publication (24), l'effet protecteur des antioxygènes pour le caoutchouc.

Les antioxygènes ont donc déjà commencé à rendre de grands services. Mais ce n'est qu'un début : ils promettent beaucoup plus encore pour un avenir prochain et leur clientèle s'étend chaque jour, au laboratoire comme à l'usine.

En contre-partie, les bénéficiaires de ce progrès, à mesure que leur nombre croît, sont trop souvent oublieux du nom de Moureu.

Mais celui-ci avait l'âme trop haute pour se plaindre de cette ingratitude de la foule. Il trouvait d'ailleurs une compensation dans l'hommage que lui rendaient, savants ou industriels, ceux qui placent au-dessus de tout l'esprit de justice. L'un d'eux, M. Charles Parsons, Secrétaire général de la Société Chimique américaine, le lui exprimait en des termes qui rencontreront, à n'en pas douter, l'assentiment général : « Je vous écris, disait-il
« dans une lettre à Moureu, pour vous présenter mes compliments
« sur ce merveilleux travail (wonderful work) que vous avez
« accompli et que vous développez encore. Il a eu déjà dans ce
« pays un effet d'une grande portée sur diverses industries et, au
« premier rang sur celles du caoutchouc et celles des savons, et je
« constate que toute personne bien informée dans ces industries en
« place le réel honneur là où il doit être, c'est-à-dire à votre porte. »

Le rubrène.

Le rubrène est un hydrocarbure $C^{42}H^{28}$, que Moureu et Dufraisse ont découvert et étudié en collaboration avec MM. Dean, Badoche, Berchet, Butler, Drisch, Enderlin, Girard, Lotte, J. Robin et Willcmart.

C'est la dernière étude qu'entreprit Moureu peu avant sa mort, survenue en juin 1929, alors que la première publication date de juin 1926. Il ne put donc lui consacrer qu'un temps très court ; malgré cela il eut la joie de faire une abondante moisson de faits nouveaux.

Le rubrène est obtenu par décomposition de l'éther chlorhydrique du diphénylphényléthinylcarbinol, $(C^6H^5)^2CCl\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5$.

(23) Ch. Moureu †, Ch. Dufraisse, et P. Lotte, *Ind. Eng. Chem.*, t. **22**, p. 549; 1930. Ce travail n'a pu être prêt pour la publication qu'après le décès de Moureu.

(24) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *B. F.*, 1921.

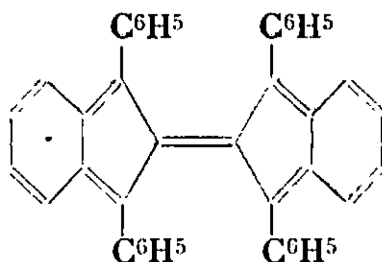
Cet éther perd les éléments de l'acide chlorhydrique, en donnant le dimère correspondant, qui n'est autre que le rubrène :



$$2(C^6H^5)^2CCl\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5 = C^{42}H^{28} + 2\,HCl$$

L'hydrocarbure ne se forme pas d'emblée : il se produit un terme intermédiaire, $C^{42}H^{29}Cl$, correspondant à l'élimination d'une seule molécule d'acide chlorhydrique.

La constitution du rubrène a été établie par oxydation. La formation, parmi les produits de la réaction, de l'orthodibenzoylbenzène, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, a conduit à adopter la formule suivante :



qui est celle d'un dibenzobifulvène d'un type spécial.

Le rubrène est un corps cristallisé rouge orangé, donnant des solutions roses, à fluorescence jaune verdâtre. Ces solutions, stables à l'obscurité ou à la lumière — mais alors à l'abri de l'air — se décolorent rapidement quand ou les irradie au contact de l'air.

Le produit d'oxydation, appelé oxyrubrène, est formé par l'addition d'une molécule d'oxygène à une molécule de rubrène; il répond donc, en désignant le rubrène par R, à la formule RO^2 (avec en plus du solvant, quand le corps est à l'état cristallisé).

Sous l'action de la chaleur ou de la lumière ce corps se dissocie en rubrène et oxygène libre, $R + O^2$ (25).

Cette propriété qu'a le rubrène de fournir avec l'oxygène un produit d'addition, l'oxyrubrène, dissociable avec régénération de l'oxygène absorbé est des plus remarquables : elle a reçu le nom d' « oxydabilité réversible ». Elle serait unique chez les corps organiques, s'il n'en existait pas un autre exemple, mais exemple qui se trouve être véritablement capital, celui des pigments respiratoires des animaux, dont l'hémoglobine est le type.

L'intérêt spécial qui s'attache au nouveau corps tient donc, plus encore qu'à l'oxydabilité réversible dont il est doué, au rapprochement imprévu que cette propriété fondamentale et si curieuse établit avec les pigments respiratoires.

Il eût paru chimérique, voici quelques années, de songer à faire apparaître un tel parallélisme entre des corps aussi diamétralement opposés que des hydrocarbures, comme les rubrènes, et des protéides, comme les hémoglobines : les premiers sont, en effet, les plus simples des composés organiques, tandis que les seconds appartiennent, au contraire, à la catégorie des composés les plus compliqués que l'on connaisse.

(25) Voir plus haut, p. 785, le paragraphe relatif à la photochimie des rubrènes.

Le parallèle existe pourtant: il a même pu être poussé assez loin, comme l'ont montré ces recherches, précisément dans la direction essentielle pour la fonction biologique des pigments respiratoires, c'est-à-dire dans le domaine de l'oxydation.

En dehors de la propriété commune au rubrène et à l'hémoglobine de fournir avec l'oxygène libre un oxyde dissociable, c'est-à-dire en dehors de leur oxydabilité réversible, on a trouvé que l'oxyrubrène, tout comme l'oxyhémoglobine, était cristallisé, que son spectre d'absorption était, comme celui de l'oxyhémogiobine, fort différent de celui du corps initial, et, enfin, qu'il possédait, lui aussi, une tension de dissociation notable dès la température ordinaire (5 mm. de mercure environ). De plus, tout comme l'hémoglobine présente dans son dérivé, la méthémoglobine, un degré d'oxydation inférieur à celui auquel correspond l'oxyhémogiobine, de même, le rubrène donne un produit d'oxydation intermédiaire, correspondant à la méthémoglobine, et désigné à cause de cela sous le nom de « mét-rubrène ».

Enfin, il existe un parallélisme frappant entre le rubrène et l'hémoglobine, en ce qui concerne les relations de chacun d'eux avec ses termes d'oxydation.

Il va sans dire qu'il n'y a pas que des analogies, il y a aussi des différences. Le contraire serait d'ailleurs vraiment bien extraordinaire, vu les énormes différences entre les natures chimiques des deux sortes de corps.

Mais ces différences sont accessoires, comparées au fait essentiel commun, l'oxydabilité réversible. Elles ne sauraient en rien diminuer l'intérêt, pour les chimistes et les biologistes, du rubrène et des corps analogues.

Ces corps peuvent, en effet, être considérés jusqu'à un certain point comme des hémoglobines simplifiées, car leur grandeur moléculaire est de quelques centaines d'unités (532 pour le rubrène), au lieu de plusieurs dizaines de milliers comme pour l'hémoglobine.

Ainsi donc, au lieu de s'égarer dans le dédale d'une constitution aussi embrouillée que celle d'un protéide, on pourra étudier sur des modèles réduits, de constitution connue, l'oxydabilité réversible, ses modalités suivant la constitution, les structures qui la favorisent, ses propriétés tant physico-chimiques que biologiques.

Mais d'ores et dejà, d'appréciables résultats sont définitivement acquis, concernant la chimie des pigments respiratoires. En voici quelques-uns :

La mystérieuse propriété qu'ont ces pigments d'enchaîner passagèrement l'oxygène libre, base de la fonction respiratoire, ne peut plus être considérée désormais comme liée à la complexité de leur molécule.

On doit, d'autre part, rejeter, toute théorie tendant à considérer l'oxydabilité réversible de l'hémoglobine comme un phénomène d'adsorption, conséquence de l'état colloïdal. Avec le rubrène l'état colloïdal est hors de cause, et le produit d'addition avec l'oxygène, l'oxyrubrène, d'après l'étude physico-chimique qui en a été faite, est une combinaison ordinaire, du genre des combinaisons dites moléculaires.

Jusqu'ici la plupart des auteurs localisaient sans discussion l'oxydabilité réversible de l'hémoglobine sur l'atome de fer qu'elle contient. Ils estimaient, en effet, que ce devait être une propriété minérale et non organique, puisqu'elle n'avait jamais été rencontrée chez un composé purement organique, alors qu'on l'a trouvée depuis longtemps en chimie minérale, chez certains métaux ou leurs oxydes. L'exemple du rubrène supprime cet argument. Par suite, la fonction essentielle de l'hémoglobine ne peut plus être considérée comme nécessairement localisée sur l'atome de fer; elle peut, sans doute, appartenir à cet atome, mais elle peut tout aussi bien appartenir à un groupement atomique dont fait partie le fer, comme aussi à un groupement sans fer. Il n'est même pas exclu qu'elle puisse se trouver dans la partie protéinique incolore du pigment, plutôt que dans le groupement prosthétique coloré.

Quand, vers la fin de 1928, Moureu fut atteint par la maladie qui devait l'abattre, l'étude du rubrène n'en était encore qu'à ses débuts; elle avait pourtant manifesté déjà une exceptionnelle fécondité. Aussi Moureu nourrissait-il le projet de la développer avec activité, d'autant qu'une multitude de problèmes urgents sollicitaient de tous côtés l'attention : la confirmation de la constitution déjà proposée pour le rubrène (par étude analytique et synthèses), la localisation précise de l'oxydabilité réversible à l'intérieur de la molécule du rubrène, la constitution et les propriétés chimiques de l'oxyrubrène, la préparation de corps plus simples encore que le rubrène tout en en possédant le groupement caractéristique, la recherche d'autres groupements doués de la même propriété, et surtout l'obtention de dérivés des rubrènes solubles dans l'eau, en vue d'ouvrir la voie à l'expérimentation physiologique.

Le grand nombre de faits accumulés en une aussi courte période pourrait donner l'impression qu'il s'agit là d'une chimie facile. Il n'en est rien : tout au contraire, ceux qui l'ont pratiquée lui font une réputation de difficulté, d'ailleurs très justifiée.

Dès le départ, les complications de toutes sortes ont afflué. Ainsi, la préparation du corps qui sert de matière première, l'éther chlorhydrique du diphénylphényléthinylcarbinol $(C^6H^5)^2CCl\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5$, avait auparavant été entreprise sans succès à l'étranger par plusieurs habiles savants, ce qui montre combien elle était ardue. La préparation du rubrène à partir de cet éther a été beaucoup plus pénible encore. Non pas qu'il soit difficile d'en obtenir des traces, mais l'obtention avec des rendements utilisables pour la préparation et surtout la purification du corps ont exigé une mise au point de plusieurs années; pendant longtemps, malgré tous les efforts, les rendements n'ont pas dépassé 15 0/0 des rendements théoriques. Il fallait ensuite séparer le corps des composés formés simultanément (les satellites du rubrène) et dont plus de 10 ont pu être caractérisés : tous ces corps étant peu solubles, on juge de la peine qu'a pu donner l'opération.

En dehors de l'étude chimique proprement dite, il a été effectué de longues recherches physico-chimiques sur les grandeurs moléculaires des corps obtenus, sur la nature des liaisons entre les trois molécules (oxygène, rubrène et solvant) dont la réunion constitue la

molécule d'oxyrubrène, sur la dissociation de ce dernier, et surtout sur la photochimie des réactions envisagées.

Non moins laborieuses ont été les recherches sur la constitution. Le rubrène se montre parfois peu sensible aux agents chimiques, parfois au contraire, il se transforme instantanément en un isomère, le *pseudorubrène*, qui n'a plus aucune des propriétés caractéristiques du rubrène et d'où il n'a pas été possible jusqu'ici de revenir au rubrène : telle est l'action des acides forts. La longue étude de l'oxydation, qui a abouti à la formule de constitution a été constamment entravée par ces deux obstacles.

Les mêmes impédimenta se retrouvent pour la préparation de dérivés du rubrène solubles dans l'eau. Si l'on essaye, par exemple, de sulfoner avec de l'acide sulfurique, on obtient des dérivés, non du rubrène, mais du pseudorubrène, et si l'on utilise des variantes en milieu neutre ou alcalin la réactivité est trop faible.

On ne peut donc pas introduire dans le rubrène préformé de fonctions solubilisantes. On ne peut pas davantage les introduire dans les matières premières qui servent à édifier sa molécule, car l'avant-dernière opération comporte une action du réactif de Grignard qui attaquerait ces fonctions en premier lieu.

Il n'est pas sans intérêt de souligner en terminant que les deux grands sujets de recherches du laboratoire, rubrène et catalyse d'autoxydation, ont pu se rejoindre et se prêter mutuellement concours.

En effet, l'oxyrubrène $R[O^2]$ correspond assez bien au peroxyde intermédiaire $A[O^2]$ invoqué dans la théorie des antioxygènes. On a donc entre les mains un produit du genre de celui auquel a été attribué le rôle décisif dans la catalyse antioxygène. Ainsi disparaît ce que pouvait avoir d'imaginaire le corps hypothétique $A[O^2]$. De même disparaît l'objection provenant de la répugnance à admettre, quand A est un corps organique, la dissociation $A[O^2] \rightleftarrows A + O^2$, requise par ladite théorie. L'exemple de l'oxyrubrène montre qu'il n'est pas excessif de supposer qu'un corps organique puisse fixer transitoirement de l'oxygène et le restituer ensuite intégralement.

Réciproquement, la question du rubrène, qui touche de si près au mécanisme de l'autoxydation chez les êtres vivants, s'est trouvée éclairée d'une vive lumière par les recherches sur la catalyse d'autoxydation.

Le phénomène capital de l'oxydation par l'oxygène libre se trouvait ainsi abordé dans sa plus large généralité, et, sous leur apparente diversité, les travaux du laboratoire de Moureu convergeaient, en réalité, vers la solution d'un grand problème scientifique.

Quel sujet de satisfaction pour le Savant ! et aussi quels espoirs ! Mais le destin impitoyable a tout brisé !

DÉCORATIONS, TITRES, DISTINCTIONS, GRADES, FONCTIONS, etc...

Grand Officier de la Légion d'Honneur (1923).
Grand'Croix de l'Ordre de Léopold II (1925).
Grand'Croix de la Couronne de Roumanie (1929).
Commandeur de l'Ordre de l'Empire Britannique (1920).
Commandeur de la Couronne d'Italie (1919).
Officier de l'Instruction Publique (1906).

* * *

Membre de l'Institut (1911).
— de l'Académie de Médecine (1907).
— de la Société de Pharmacie de Paris (1895).
— du Conseil d'Hygiène du Département de la Seine (1916).

* * *

Membre étranger de la Reale Academia dei Lincei (1923).
— — de la Société Royale des Sciences de Bohème (1920).
— — de i'Academia Romana de Bucarest (1925).
— — de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique (1919).
— — de l'Académie Royale de Médecine de Belgique (1922).
— — de l'Académie Royale des Sciences de Bologne (1921).
— — de la Real Academia de Ciencas Exactas, Fisicas y Naturales de Madrid (1910).
— — de l'Académie Tchèque des Sciences et des Arts (1927).
— — de l'Academia Brasileira de Sciencas (1927).
— — de la Société des Sciences et des Arts d'Utrecht (1928).
— — de la Société Royale de Pharmacie de Bruxelles (1906).

* * *

Titulaire de la Médaille Paterno.

* * *

Docteur Honoris Causa de l'Université de Cambridge (1923).
— — — — — — Montréal (1921).

* * *

Président d'Honneur de la Société Chimique de France (1926).
— — de la Fédération française des Sociétés Chimiques.
Président de la Société Chimique de France (Présidence triennale) (1923-1925).

Président de la Société de Chimie-Physique (1923).
— de la Société de Minéralogie (1920).
— de la Confédération des Sociétés Scientifiques Françaises (1923-1926).
— de la Société de Pharmacie de Paris (1913).
— du Comité National de Chimie (1920-1928).
— de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France (1919-1923).
— de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (1919-1922).
— de la Commission des substances explosives (1925).
— du Comité Scientifique des Poudres et explosifs.
— de la Commission de Défense nationale pour les Industries chimiques.

Vice-Président de la Société Chimique de France (1910).
— — du Comité Marcelin Berthelot (1927).
— — du Conseil d'Hygiène du Département de la Seine (1920).
— — de la Fondation Edmond de Rothschild (1921).

* * *

Membre d'honneur de la Société de Chimie Industrielle.
— — de la Société d'Hydrologie médicale (1906).
— — de la Chemical Society of London (1923).
— de l'American Chemical Society (1926).
— de la Société Chimique de Roumanie.
de la Société Chimique de Pologne.

* * *

Licencié ès-sciences physiques (1888).
Docteur ès-sciences physiques (1893).
Pharmacien de 1re classe (1891).
Sous-Chef des Travaux Chimiques à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris (1894-1899).
Agrégé de Chimie et Toxicologie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris (1889).
Chargé de conférences préparatoires au Cours de Chimie Organique à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris (1899-1907).
Professeur de Pharmacie chimique à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris (1907).
— de Chimie Organique au Collège de France (1917).
— honoraire de la Faculté de Pharmacie de Paris.
Directeur du Laboratoire de Chimie-Physique hydrologique à l'Ecole Pratique des Hautes-Etudes (1913).
— du Laboratoire de Chimie Organique de l'École pratique des Hautes-Etudes au Collège de France.
— de la station de Recherches Berthelot à Meudon (1927)
Membre du Conseil de la 2me section de l'Ecole Pratique des Hautes-Etudes.

* * *

Lauréat de l'Ecole Supérieure de Pharmacie :
1er prix médaille d'argent (1886).
1er prix médaille d'or (1887).
prix Laillet (1887).
— des Hôpitaux de Paris : Médaille d'argent (1887).
— — — Médaille d'or (1889).
— de l'Exposition internationale de Saint-Louis : Médaille d'or (1904).
— de l'Académie des Sciences, Prix Jecker (1901).
— de l'Académie de Médecine, Prix Capuron (1906).

* * *

Interne en Pharmacie des Hôpitaux de Paris (1886-1891).
Pharmacien en Chef des Asiles de la Seine (1891-1907).
Pharmacien honoraire des Asiles de la Seine.

* * *

Membre et Secrétaire-rapporteur du Jury International de la classe 87 (Arts chimiques et Pharmacie) à l'Exposition Internationale de Liége (1905).
— du Conseil de la Société Chimique de France (1897 et 1907).
Secrétaire du Congrès International de Chimie pure (Paris, 1900).
Secrétaire de la Société de Pharmacie de Paris (1901).
Délégué de la Société Chimique au Ve Congrès International de Chimie Appliquée (Berlin, 1903).
Membre de la Société Philomatique de Paris (1904).
Délégué de l'Université de Paris au VIe Congrès International de Chimie appliquée (Rome, 1906).
Membre de la Commission du Codex (1911).
Délégué de la Société Chimique de France à la célébration du centenaire d'Avogadro à Turin (1911).
Membre du Comité de rédaction du Journal de Pharmacie et de Chimie (1900).
Directeur Scientifique de la Revue Scientifique ou Revue Rose (1907).
Co-directeur des Annales de Chimie.
Membre de la Commission Supérieure des Inventions intéressant la Défense Nationale (1914).
— de la Commission Supérieure consultative du Service de Santé Militaire (1915).
— de la Commission des Etudes chimiques de Guerre et Président de la section des produits agressifs (1916).
— du Conseil d'Administration de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles.
— du Conseil d'Administration de la Maison de la Chimie (1929).
— de la Commission de Surveillance des Asiles de la Seine (1918).
— du Comité Scientifique du pétrole (1922).

Travaux originaux.

Année 1893.

1. Sur un nouveau mode de préparation de l'acide acrylique (propénoïque), *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 386.
2. Anhydride acrylique (propénoïde) $(CH^2=CH-CO)^2O$, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 413.
3. Action du chlorure d'acryle sur les alcools et les phénols, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 415.
4. Préparation et propriétés de l'acrylamide (propène-amide), *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 417.
5. Sur quelques acrylamides substituées, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 419.
6. Nitrile acrylique, cyanure de vinyle (propène-nitrile) $CH^2=CH-CAz$, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 424.
7. Sur quelques acétones dérivées de l'acide acrylique, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 568.

Année 1894.

8. Contribution à l'étude de l'acide acrylique et de ses dérivés, *Ann. chim. phys.* (7), t. **2**, p. 145 à 212.
9. Action du chlorure de thionyle (ac. chlorosulfureux) sur les acides minéraux, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **11**, p. 767.
10. Action du chlorure de thionyle (ac. chlorosulfureux) sur quelques composés minéraux et organiques, *C. R.*, t. **119**, p. 337.
11. Action du chlorure de thionyle sur les acides oxalique et formique, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **11**, p. 1066.
12. Action du chlorure de thionyle sur les aldoximes. Formation de nitriles, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **11**, p. 1067.
13. Mode de formation de la cyanamide, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **11**, p. 1068.

Année 1895.

14. Synthèse du méthyleugénol. Constitution de l'eugénol, *C. R.*, t. **121**, p. 721.
15. Sur la présence de l'argon et de l'hélium dans une source d'azote naturelle, *C. R.*, t. **121**, p. 819.

Année 1896.

16. Présence de l'argon et de l'hélium dans les gaz de la source minérale de Maizières (Côte-d'Or), *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 626.
17. Sur la présence de l'argon et de l'hélium dans une source d'azote naturelle, *J. de Pharm.* (6), t. **3**, p. 5.
18. Sur la vératrylamine et ses dérivés, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 646.
19. Synthèse du méthyleugénol. Constitution de l'eugénol, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 651.

20. Préparation et propriétés de la méthylène-pyrocatéchine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 654.
21. Synthèse du méthyleugénol. Constitution de l'eugénol, *J. de Pharm.* (6), t. **3**, p. 62.
22. Sur la vératrylamine, *C. R.*, t. **122**, p. 477.
23. Synthèse de l'isosafrol. Constitution du safrol et de l'isosafrol. *Bull. Soc. chim.*, t. **15**, p. 656.
24. Safrol et isosafrol. Synthèse de l'isosafrol, *C. R.*, t. **122**, p. 792.
25. Sur deux isomères de l'anéthol, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 1021.
26. Sur deux isomères de l'anéthol, *C. R.*, t. **123**, p. 57.
27. Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène. En collaboration avec M. H. Moissan, *C. R.*, t. **122**, p. 1240.
28. Action de l'acétylène sur le fer, le nickel, le cobalt réduits par l'hydrogène et la mousse de platine. En collaboration avec M. H. Moissan, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 1296.

Année 1897.

29. Sur le bromovératrol, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 114.
30. Anéthol et homologues de l'anéthol. En collaboration avec M. A. Chauvet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 411.
31. Anéthol et homologues de l'anéthol. En collaboration avec M. A. Chauvet, *C. R.*, t. **124**, p. 404.
32. Sur le camphre monobromé, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 552.
33. Sur la vératrylènediamine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 816.
34. Sur la vératrylènediamine, *C. R.*, t. **125**, p. 31.

Année 1898.

35. Sur quelques expériences intéressant la synthèse de l'estragol et des essences allyliques, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p. 399.
36. Sur l'éthane-pyrocatéchine et ses dérivés, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p. 507.
37. Ethane-pyrocatéchine et dérivés, *C. R.*, t. **126**, p. 1426.
38. Sur quelques essences allyliques et propényliques de la série aromatique. Recherches synthétiques et constitution, *Ann. chim. phys.* (7), t. **15**, p. 115 à 144.
39. Sur quelques acétals de la pyrocatéchine, *C. R.*, t. **126**, p. 1656.
40. Synthèse directe de l'anisol et du phénéthol, *J. de Pharm.* (6), t. **8**, p. 211.
41. Sur quelques acétals de la pyrocatéchine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p. 761.
42. Sur l'éthane-dipyrocatéchine, *C. R.*, t. **127**, p. 69.
43. Sur l'hydrolyse de l'éthane-dipyrocatéchine, *C. R.*, t. **127**, p. 276.
44. Sur l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatéchine, *C. R.*, t. **127**, p. 324.

Année 1899.

45. Action du dibromure d'acétylène sur la pyrocatéchine en présence des alcalis, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 99.
46. Sur la glyoxaldipyrocatéchine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, (3), p. 101.
47. Sur l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatéchine, *Bull. Soc. chim.* t. **21**, p. 106.
48. Sur l'acide orthoxyphénoxyacétique et sur l'acide phèneorthodioxyacétique, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 107.
49. Sur l'orthoxy-phénoxy-acétone, *C. R.*, t. **128**, p. 433.
50. Sur l'orthoxy-phénoxy-acétone, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 291.
51. Sur l'éthène-pyrocatéchine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 294.
52. Sur l'éthène-pyrocatéchine, *C. R.*, t. **128**, p. 559.
53. Sur la préparation de l'aldéhyde orthoxy-phénoxy-acétique, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 297.
54. Sur la méthyléthène-pyrocatéchine, *C. R.*, t. **128**, p. 670.
55. Sur la méthyléthène-pyrocatéchine, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 298.
56. Sur quelques dérivés de la pyrocatéchine, *Ann. chim. phys.* (7), t. **18**, p. 76 à 139.

Année 1900.

57. Sur l'acétylphénylacétylène et sur le benzoylphénylacétylène. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **130**, p. 1259.
58. Sur deux acétones à fonction acétylénique : l'acétylœnanthylidène et le benzoylœnanthylidène. Transformation en dicétone β par hydratation. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **131**, p. 710.
59. Sur le dédoublement par les alcalis des acétones à fonction acétylénique. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **131**, p. 800.

Année 1901.

60. Sur quelques acétones acétyléniques et sur une nouvelle méthode de synthèse des dicétones β. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **25**, p. 302.
61. Sur le dédoublement par les alcalis des acétones à fonction acétylénique. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **25**, p. 418.
62. Nouvelles réactions des composés organomagnésiens, *C. R.*, t. **132**, p. 837.
63. Sur deux nouveaux acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **132**, p. 988.
64. Sur l'hydratation de l'acide amylpropiolique ; acide caproylacétique. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **132**, p. 1121.
65. Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec l'aldéhyde formique ; synthèse d'alcools primaires acétylé-

niques. En collaboration avec M. H. Desmots, *C. R.*, t. **132**, p. 1223.

66. Sur une méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **133**, p. 105.

Année 1902.

67. Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les éthers-sels. Synthèses d'acétones acétyléniques et d'éthers β-cétoniques. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **134**, p. 45.
68. Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les aldéhydes; synthèse d'alcools secondaires à fonction acétylénique. En collaboration avec M. H. Desmots, *C. R.*, t. **134**, p. 355.
69. Recherches sur les carbures acétyléniques. I. Synthèse d'acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse de dicétones β. Dédoublement des acétones acétyléniques par les alcalis. En collaboration avec M. R. Delange, *Ann. chim. phys.* (7), t. **25**, p. 239 à 268.
70. Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec l'aldéhyde formique; méthode générale de synthèse d'alcools primaires à fonction acétylénique. En collaboration avec M. H. Desmots, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. 360.
71. Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les aldéhydes; méthode générale de synthèse d'alcools secondaires à fonction acétylénique. En collaboration avec M. H. Desmots, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. 366.
72. Sur la condensation des éthers formiques avec les carbures acétyléniques vrais. Méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t, **27**, p. 374.
73. Sur le dédoublement des aldéhydes acétyléniques par les alcalis. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. 377.
74. Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les éthers-sels. Méthode de synthèse d'acétones acétyléniques et d'éthers β-cétoniques. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. 378.
75. Sur quelques sources de gaz minérales, *C. R.*, t. **135**, p. 1335.

Année 1903.

76. Sur quelques sources de gaz minérales. Annales de la Société d'Hydrologie médicale de Paris.
77. Sur quelques nouveaux acides acétyléniques. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **136**, p. 552.
78. Sur les gaz de quelques eaux minérales, *J. de Pharm.* (6), t. **17**, p. 49.
79. Sur une série de nouveaux acides à fonction acétylénique. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 648.

80. Sur l'hydrogénation des acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 663.
81. Sur l'hydratation des acides acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des acides et des éthers β-cétoniques non-substitués. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **136**, p. 753.
82. Sur les acétones à fonction acétyléniqne. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols. En collaboration avec M. M. Brachin, *C. R.*, t. **136**, p. 1262.
83. Sur un nouvel acide gras : l'acide γ.γ'.γ''-triméthylbutyrique. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 664.
84. Sur l'hydratation des acides à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse, des acides et des éthers β-cétoniques non-substitués. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 666.
85. Sur le dédoublement des acides acétyléniques par les alcalis. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 672.
86. Observations générales sur les acides acétyléniques R-C≡C-CO^2H. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 676.
87. Sur les éthers amylchloracryliques. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 677.
88. Sur la spartéine. Caractères généraux; action de quelques réducteurs. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **137**, p. 194.
89. Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools, *C. R.*, t. **137**, p. 259.
90. Sur les acétones acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des isoxazols. En collaboration avec M. M. Brachin, *C. R.*, t. **137**, p. 795.
91. Sur la spartéine. Caractères généraux; action de quelques réducteurs. En collaboration avec M. A. Valeur, *J. de Pharm.* (6), t. **18**, p. 502.
92. Sur la spartéine. Caractères généraux. Eu collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 1135.
93. Sur la spartéine. Action de quelques réducteurs. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 1144.
94. Sur le sulfate de spartéine. Composition; dosage volumétrique. En collaboration avec M. A. Valeur, *J. de Pharm.* (6), t. **18**, p. 545.

Année 1904.

95. Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools (II), *C. R.*, t. **138**, p. 206.
96. Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols. En collaboration avec M. M. Brachin, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 170.

97. Acides et carbures éthyléniques oxyalcoylés, *C. R.*, t. **138**, p. 286.

98. Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des isoxazols. En collaboration avec M M. Brachin, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 343.

99. Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Synthèse d'éthers β-acétaliques, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 493.

100. Sur le dédoublement des éthers β-acétaliques par la chaleur. Méthode générale de synthèse d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 509.

101. Acides éthyléniques β-oxyalcoylés, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 517.

102. Dédoublement par la chaleur des acides éthyléniques β-oxyalcoylés. Carbures éthyléniques oxyalcoylés, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 522.

103. Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les alcools, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 526.

104. Aldéhydes acétyléniques. Nouvelle méthode de préparation; action de l'hydroxylamine. En collaboration avec M. R. Delange, *C. R.*, t. **138**, p. 1339.

105. Condensation des acétones acétyléniques avec les alcools et les phénols. En collaboration avec M. M. Brachin, *C. R.*, t. **139**, p. 208.

106. Acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. Action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine. En collaboration avec M. M. Brachin, *C. R.*, t. **139**, p. 294.

107. Aldéhydes et acétals acétyléniques. Nouveaux modes de préparation. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 1327.

108. Aldéhydes acétyléniques. Action de l'hydroxylamine; isoxazols. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 1335.

109. Aldéhydes acétyléniques. Action de la semicarbazide. En collaboration avec M. R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 1337.

110. Sur la composition chimique des mélanges gazeux radioactifs qui se dégagent de l'eau de quelques sources thermales. Présence de l'hélium, *C. R.*, t. **139**, p. 852.

Année 1905.

111. Acétones acétyléniques. Condensation avec les alcools et les phénols; acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. En collaboration avec M. M. Brachin, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 131.

112. Acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. Action de l'hydroxylamine. Isoxazols. En collaboration avec M. M. Brachin, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 142.

113. Acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. Action de l'hydrazine, pyrazols. En collaboration avec M. M. Brachin, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 147.
114. Nouvelles expériences sur les alcools acétylénlques, *Bull. Soc. chim.* (3), t **33**, p. 151.
115. Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **140**, p. 1601.
116. Sur la spartéine. Stéréolsomérie des deux iodométhylates. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **140**, p. 1645.
117. Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénlque, *C. R.*, t. **141**, p. 892.
118. Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **141**, p. 49.
119. Sur la spartéine. Caractère symétrique de la molécule. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **141**, p. 117.
120. Sur la spartéine. Hydrates de méthyl-, diméthyl-t et riméthylspartéinium. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **141**, p. 261.
121. Sur la constitution de la spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **141**, p. 328.
122. Sur la spartéine (III). En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1234.
123. Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle. Iodométhylates α et α'. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1237.
124. Sur la spartéine. Iodhydrate et iodhydrates d'iodométhylates α et α'. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1244.
125. Sur la spartéine. Action de la chaleur sur les iodhydrates d'iodométhylates α et α' (VI). En collaboration avec M. A. Valeur. *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1252.
126. Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle, lodoéthylates α et α' (VII). En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1255.
127. Sur la spartéine. Iodhydrates d'iodoéthylates (VIII). En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1261.
128. Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle sur l'iodométhylate α et de l'iodure de méthyle sur l'iodoéthylate α (IX). En collaboration avec A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1264.
129. Sur la spartéine. Hydrates de méthyl-, diméthyl- et triméthylspartéinium (X). En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1266.
130. Sur la constitution de la spartéine (XI). En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 1274.
131. Sur la spartéine : action de l'iodure de méthyle ; iodométhylates α et α'; iodhydrates d'iodométhylates α et α'. En collaboration avec M. A. Valeur, *J. de Pharm. Ch.* (6), t. **22**, p. 481.

Année 1906.

132. Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 35.
133. Sur la détermination des gaz rares dans les mélanges gazeux naturels, *C. R.*, t. **142**, p. 44.
134. Amides et nitriles acétyléniques. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **142**, p. 211.
135. Condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques-β-substitués-β-oxyalcoylés. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **142**, p. 338.
136. Condensation des nitriles acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques-β-oxyphénolés-β-substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **142**, p. 450.
137. Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique, *Ann. chim. phys.* (8), t. **7**, p. 536.
138. Condensation des amides acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse d'amides éthyléniques β-oxyphénolés. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **142**, p. 894.
139. Sur les gaz rares des sources thermales. Détermination des gaz rares; présence générale de l'argon et de l'hélium, *C. R.*, t. **142**, p. 1155.
140. Sur les amides et les nitriles acétyléniques. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 520.
141. Condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques-β-oxyalcoylés-β-substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 526.
142. Condensation des nitriles acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques-β-oxyphénolés-β-substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 531.
143. Condensation des amides acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse d'amides acryliques-β-substitués-β-oxyphénolés. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 536.
144. Recherches sur les pyrazolones. Nouvelles méthodes de synthèse des pyrazolones. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **142**, p. 1534.
145. Sur la présence du néon parmi les gaz de quelques sources thermales. En collaboration avec M. R. Biquard, *C. R.*, t. **143**, p. 180.
146. Recherches sur les pyrazolones. Nouvelles méthodes de synthèse des pyrazolones. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 843.
147. Condensation des nitriles acétyléniques avec les amines. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques-β-subs-

titués-β-aminosubstitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **143**, p. 553.

148. Sur les gaz rares des sources thermales. I. Détermination globale; présence générale de l'argon et de l'hélium, *J. de Pharm.* (6), t. **24**, p. 337.

149. Sur les produits de condensation des éthers acétyléniques avec les amines. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **143**, p. 596.

150. Sur le fractionnement des gaz rares des eaux minérales. Proportions d'hélium. En collaboration avec M. R. Biquard, *C. R.*, t. **143**, p. 795.

151. Condensation des nitriles acétyléniques avec les amines. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques-β-substitués-β-aminosubstitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 1179.

152. Sur les produits de condensation des éthers acétyléniques avec les amines. Nouvelle méthode générale de passage des éthers acétyléniques aux éthers-β-cétoniques. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 1190.

153. Condensation des hydrazines avec les nitriles acétyléniques. Méthode générale de synthèse des pyrazolonimines. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **143**, p. 1239.

Année 1907.

154. Sur l'eau artésienne du parc d'Ostende. En collaboration avec M. A. Gantier, *J. de Pharm.* (6), t. **25**, p. 321.

155. Méthode de synthèse des nitriles-β-cétoniques non substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec. *C. R.*, t. **144**, p. 491.

156. Méthode de synthèse des amides-β-cétoniques non substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **144**, p. 806.

157. Action de l'hydroxylamine sur les nitriles, amides et éthers-sels acétyléniques, et snr les composés-β-cétoniques correspondants. En collaboration avec M. J. Lazennec, *C. R.*, t. **144**, p. 1281.

158. Méthode de synthèse des nitriles-β-cétoniques non substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Ball. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 1062.

159. Méthode de synthèse des amides-β-cétoniques non substitués. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 1066.

160. Condensation des hydrazines avec les nitriles acétyléniques et avec les nitriles-β-cétoniques. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 1071.

161. Action de l'hydroxylamine sur les nitriles, amides et éthers-sels acétyléniques et sur les composés-β-cétouiques correspondants. En collaboration avec M. J. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 1079.

162. Sur la spartéine. Application de la réaction d'Hoffmann à la spartéine. Méthylhémispartéilène. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **145**, p. 815.

163. Sur deux méthylspartéines isomériques. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **145**, p. 929.
164. Sur la spartéine. Isomérisation de l'α-méthyl-spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **145**, p. 1184.
165. Sur un isomère de la spartéine, l'iso-spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **145**, p. 1343.

Année 1908.

166. Constitution des α et β-méthylspartéines et de l'isospartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **146**, p. 79.
167. Nouvelles recherches sur les gaz rares des eaux thermales. Débits gazeux de quelques sources. En collaboration avec M. R. Biquard, *C. R.*, t. **146**, p. 435.
168. Sur la spartéine. XII. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 674.
169. Application de la réaction d'Hoffmann à la spartéine. Méthylhémispartéilène, XIII. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 678.
170. Existence de deux méthylspartéines isomériques. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 682.
171. Sur la spartéine. XV. α et β-méthylspartéines. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 687.
172. Isomérisation des sels d'α-méthylspartéine. XVI. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 692.
173. Modes d'obtention de l'iodhydrate d'isospartéine. XVII. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 695.
174. Etude de l'isospartéine. XVIII. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**. p, 699.
175. Constitution des méthylspartéines et de l'isospartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 705.
176. Sur la spartéine. Iodométhylates de spartéine. Action de l'iodure de méthyle sur le diiodhydrate de spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *J. de Pharm.* (6), t. **28**, p. 241.
177. Sur la spartéine. Modes d'obtention de l'iodhydrate d'isospartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *J. de Pharm.* (6), t. **28**, p. 347.

Année 1909.

178. La radioactivité des sources thermales de Bagnères-de-Luchon. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **148**, p. 834.
179. La radioactivité des sources thermales de Bagnères-de-Luchon : remarques sur la technique expérimentale. En collaboration avec M. A. Lepape. Annales des Mines, livraison de mai 1909.
180. Sur les gaz des sources thermales; présence du krypton et du xénon. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **149**, p. 1171.

Année 1910.

181. Sous-azoture de carbone C^4N^2. En collaboration avec M. J. Ch. Bongrand, *C. R.*, t. **150**, p. 225.
182. Sous-azoture de carbone C^4N^2. En collaboration avec M. J. Ch, Bongrand, Académie royale des Sciences de Madrid, février 1910.
183. Composés propioliques. Cyanacétylène C^3NH. En collaboration avec M. J. Ch. Bongrand, *C. R.*, t. **151**, p. 946.

Année 1911.

184. Préparation de l'isospartéine. Action de l'iodure de méthyle sur cette base. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **152**, p. 386.
185. Sur l'isospartéine. Un cas de stéréoisomérie à l'azote. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **152**, p. 527.
186. Examen d'une eau thermale nouvelle, présentée comme prototype d'une étude physico-chimique moderne d'eau minérale. Méthodes de dosage de faibles quantités de lithium, manganèse, antimoine, brome, fluor, gaz rares, etc. En collaboration avec M. A. Gautier, *C. R.*, t. **152**, p. 546.
187. Méthode spectrophotométrique de dosage du Krypton. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **152**, p. 691.
188. Sur la constance du rapport du krypton à l'argon dans les mélanges gazeux naturels. Hypothèse explicative. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **152**, p. 934.
189. Sur la spartéine. XX. Préparation de l'isospartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 468
190. Sur la spartéine, XXI. Un cas de stéréo-isomérie à l'azote. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 470.
191. Sur la spartéine. XXII. Action de l'iodure de méthyle sur l'isospartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 472.
192. Snr la spartéine. XXIII, Décomposition du méthylhydrate-α d'isospartéinium. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 476.
193. Sur la spartéine. XXIV. Méthylisospartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 478.
194. Etude de l'eau du parc Sainte-Marie (source Lanternier à Nancy). En collaboration avec M. A. Gautier, *J. de Pharm.* (7), t. **3**, p. 281-335-391.
195. Sur le rapport de l'argon à l'azote dans les mélanges gazeux naturels et sa signification, *C. R.*, t. **152**, p. 1533.
196. Dosage spectrophotométrique du xénon. Constance des rapports xénon-argon et xénon-krypton dans les mélanges gazeux naturels. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **153**, p. 740.
197. Les gaz rares des grisous, *C. R.*, t. **153**, p. 847.
198. Sur les rapports des gaz rares entre eux et avec l'azote dans les grisous, *C. R.*, t. **153**, p. 1043.

Année 1912.

199. Dégradation de la spartéine. Formation d'un carbure d'hydrogène : le spartéilène. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **154**, p. 161.
200. La question de la symétrie de la spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *C. R.*, t. **154**, p. 309.
201. Sur la spartéine. XXV. Dégradation de la spartéine. Formation d'un carbure d'hydrogène, le spartéilène. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 294.
202. Passage de la diméthylspartéine au spartéilène. XXVI. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 296.
203. XXVII. La question de la symétrie de la spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 339.
204. Sur quelques mélanges gazeux naturels particulièrement riches en hélium. Gisements d'hélium. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **155**, p. 197.
205. Sur la spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *J. de Pharm.* (7), t. **6**, p. 103-145-199.
206. Recherches sur la constitution chimique de la spartéine. En collaboration avec M. A. Valeur, *Ann. chim. phys.* (8), t. **27**, p. 245-297.

Année 1913.

207. Recherches sur les gaz rares des sources thermales. Leurs enseignements concernant la radioactivité et la physique du Globe, *J. chim. phys.*, t. **11**, p. 63.
208. Les cétimines. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **156**, p. 1801.
209. Réfraction et rotation magnétique des composés à fonction acétylénique. En collaboration avec MM. P. Th. Muller et J. Varin, *C. R.*, t. **157**, p. 679.
210. Thermochimie des composés acétyléniques. En collaboration avec M. E. André, *C. R.*, t. **157**, p. 895.

Année 1914.

211. Thermochimie des composés acétyléniques. En collaboration avec M. E. André, *Ann. chim. phys.* (9), t. **1**, p. 113.
212. Les gaz thermaux. Gaz rares et radioactivité. Considérations thérapeutiques, géophysiques et astrophysiques, *J. de Pharm.* (7), t. **9**, p. 369-446-503-550.
213. Hélium des grisous et radioactivité des houilles. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **158**, p. 598.
214. L'azote brut (azote + gaz rares) dans les mélanges gazeux naturels. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **158**, p. 839.
215. Sur le sous-azoture de carbone. Action de l'ammoniac et des amines. En collaboration avec M. Jacques-Ch. Bongrand, *C. R.*, t. **158**, p. 1092.

216. Sur une nouvelle classe de substances azotées : les cétisocétimines. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **158**, p. 1395.
217. Sur la diagnose des bases primaires, secondaires et tertiaires. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **158**, p. 1624.
218. Les gaz rares des grisous. En collaboration avec M. A. Lepape, Annales des Mines, livraison de mai.
219. Sur quelques cétisocétimines. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **159**, p. 149.
220. Réfraction et rotation magnétiques des composés acétyléniques. En collaboration avec P.-Th. Muller et J. Varin, *Ann. chim.* (9), t. **2**, p. 269.

Année 1915.

221. Les gaz rares des grisous. En collaboration avec M. A. Lepape, *Ann. chim.* (9), t. **4**, p. 137.

Année 1916.

222. Les gaz rares des grisous (suite). En collaboration avec M. A. Lepape, *Ann. chim.* (9). t. **5**, p. 5 et 225.

Année 1919.

223. Sur la stabilisation de l'acroléine. I. Les modes d'altération spontanée de l'acroléine. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **169**, p. 621.
224. I. Sur la stabilisation de l'acroléine. II. Procédé empirique de stabilisation. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **169**, p. 705.
225. Sur la stabilisation de l'acroléine. III. Préparation de l'acroléine. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **169**, p. 885.
226. Sur la stabilisation de l'acroléine. IV. Recherche de composés stabilisants contre la formation du disacryle. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Robin, *C. R.*, t. **169**, p. 1068.

Année 1920.

227. Sur la stabilisation de l'acroléine. V. Action stabilisante des corps à fonction phénolique. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse, P. Robin et J. Pougnet, *C. R.*, t. **170**, p. 26.
228. Sur la déshydrogénation des alcools primaires et des alcools secondaires par oxydation catalytique. Méthode générale de préparation des aldéhydes et des cétones. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **170**, p. 258.
229. Nouvelles recherches sur le sous-azoture de carbone. Action des halogènes, des acides halohydriques et des alcools. En collaboration avec M. J. Ch. Bongrand, *C. R.*, t. **170**, p. 1025.

230. Sur l'analyse immédiate par distillation fractionnée, méthode des maxima et minima. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Robin, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **27**, p. 523.
231. Acidylcétimines. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **170**, p. 1353.
232. Sur la déshydrogénation des alcools par oxydation catalytiqne. En collaboration avec M. G. Mignonac, *C. R.*, t. **171**, p. 652.
233. Le sous-azoture de carbone C^4N^2 et le cyanacétylène C^3NH. En collaboration avec M. J. Ch. Bongrand, *Ann. chim.* (9), t. **14**, p. 5 et 47.
234. Les gaz rares des gaz naturels d'Alsace-Lorraine. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **171**, p. 941.
235. Sur quelques dérivés de l'aldéhyde crotonique. En collaboration avec MM. M. Murat et L. Tampier, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 29.
236. L'action du thiodiglycol sur les sels d'argent. En collaboration avec M. M. Murat, *Chim. Ind.*, t. **4**, 205, p. 593.
237. Les cétimines. En collaboration avec M. G. Mignonac, *Ann. chim.* (9), t. **14**, p. 322.
238. Sur quelques nitriles à fonction mixte du groupe propionique. En collaboration avec M. R. Brown, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **27**, p. 901.
239. Sur quelques constantes physico-chimiques de l'acroléine. En collaboration avec MM. A. Boutaric et Ch. Dufraisse, *J. chim. phys.*, t. **18**, p. 335, n° 4.
240. Sur quelques constantes physico-chimiques de l'acide acrylique, En collaboration avec M. A Boutaric, *J. chim. phys.*, t. **18**, p. 348, n° 4.

Année 1921.

241. Sur la déshydrogénation des alcools par oxydation catalytiqne. En collaboration avec M. G. Mignonac, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 88.
242. Recherches sur l'acroléine. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse, A. Lepape, P. Robin, J. Pougnet, A. Boutaric, E. Boismenu, *Ann. chim.* (9), t. **15**, p. 158.
243. Acide acrylique et éthers acryliques, acides et éthers halogéno-propioniques. En collaboration avec MM. Murat et L. Tampier, *Ann. chim.* (9), t. **15**, p. 221.
244. Sur les produits de condensation du β-chloropropionate d'éthyle et de l'α-chloropropionate d'éthyle avec le bromure d'éthylmagnésium et sur quelques composés qui en dérivent. En collaboration avec M. G. Barrett, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 993.
245. Sur les dérivés nitrés ortho et para du bromure de benzyle. En collaboration avec M. R. Brown, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 1006.
246. Dérivés de l'alcool cinnamique et de l'alcool phénylallylique, α-phénylglycérine. En collaboration avec M. P. Gallagher, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 1009.

247. Acide acrylique et éther acrylique. Acides et éthers halogéno-propioniques. En collaboration avec MM. M. Murat et L. Tampier, *C. R.*, t. **172**, p. 1267.

Année 1922.

248. Sur l'autoxydation : les antioxygènes. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **174**, p. 258.
249. Dosage du krypton et du xénon en valeurs absolues par spectrophotométrie. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.*, t. **174**, p. 908.
250. Sur l'autoxydation. — Le pouvoir antioxygène. Phénomènes divers se rapportant à l'action antioxygène (II). En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **175**, p. 127.
251. Autoxydation et action antioxygène. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R. Soc. biol.*, t. **86**, p. 321.
252. Les altérations de l'acroléine et les antioxygènes (III). En collaboration avee M. Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 1152.
253. Autoxydation et action antioxygène (IV). En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Anales de la Societad Española de Fisica y Quimica*, t. **30**, p. 383.

Année 1923.

254. Sur l'emploi du réactif de Schiff dans la détermination quantitative de l'acroléine. En collaboration avec M. E. Boismenu, *J. pharm.* (7), t. **27**, pp. 49 et 89.
255. Sur le phényléthinyl-diphényl-carbinol. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et C. Mackall, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **33**, p. 934.
256. Principe d'une méthode générale pour déterminer la capacité calorifique des solides et des liquides. Application à la détermination de la valeur en eau des bombes calorimétriques. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et Ph. Landrieu, *C. R.*, t. **176**, p. 1513.
257. A propos du principe d'une méthode générale pour déterminer la capacité calorifique des solides et des liquides. Application à la détermination de la valeur en eau des bombes calorimétriques. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et Ph. Landrieu, *C. R.*, t. **177**, p. 996.
258. Sur l'autoxydation : essai sur le mécanisme de l'action antioxygène. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **176**, p. 624.
259. Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques de l'iode et de ses composés. Cas de l'acroléine. (VI). En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **176**, p. 797.
260. Recherches sur l'acroléine. La genèse de deux découvertes. *Atti Congresso naz. Chim. pura applicata*, p. 141.

Année 1924.

261. Acides amyl-acrylique α-β-dihalogénés. En collaboration avec M. M. H. Schindler, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 171.

262. Sur le phényléthinyl-diphénylcarbinol. Ethers-oxydes (II). En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et H. Blatt., *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 1412.

263. Préparation de l'acide β-chloropropionique. En collaboration avec M. R. Chaux, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 1360.

264. Les gaz rares des gaz naturels, *C. R.*, t. **178**, p. 1945.

265. Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques de l'iode et de ses composés : généralisation du phénomène (VII). En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **178**, p. 824.

266. Autoxydation et action antioxygène (VIII). Propriétés catalytiques des phénols iodés. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et J. Panier des Touches, *C. R.*, t. **178**, p. 1497.

267. Autoxydation et action antioxygène (IX). Propriétés catalytiques du soufre et de ses composés. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **178**, p. 1861.

268. Radioactivité de quelques sources thermales de Madagascar (bassin d'Antsirabe) et de la Réunion. En collaboration avec MM. A. Lepape et H. Moureu, *C. R.*, t. **179**, p. 123.

269. Autoxydation et action antioxygène (X). Propriétés catalytiques du soufre et de ses composés : généralisation du phénomène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **179**, p. 237.

270. Autoxydation et action antioxygène. Activation et désactivation de l'oxygène (XI). En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* (10), t. **43**, p. 645.

271. Autoxydation et action antioxygène (XII). Recherches sur la forme active autoxydable de l'acroléine. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **179**, p. 1229.

272. Autoxydation et action antioxygène (XIII). Recherches sur la désactivation de l'acroléine par l'hydroquinone. Expériences à la lumière : l'action désactivante de l'hydroquinone ne peut suffire à expliquer son action antioxygène. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 1564.

273. Autoxydation et action antioxygène (XIV). Recherches sur l'activation de l'acroléine par la lumière. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Bull. Soc. chim.* (4), t **35**, p. 1572.

274. Autoxydation et action antioxygène (XV). Recherches sur l'activation de l'acroléine par l'oxygène et par la lumière et sa désactivation par l'hydroquinone du point de vue de sa condensation en disacryle. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 1591.

275. Sur les variations du pouvoir isolant des « gels d'acroléine » suivant le degré de condensation. Comparaison avec les variations de la densité. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse, L. Tampier et P. Gailliot. *J. Phys.*, t. **5**, p. 161.

Année 1925.

276. Destruction de la bombe calorimétrique de Berthelot. Son remplacement par une bombe d'un type nouveau, *C. R.*, t. **180**, p. 557.
277. Sur une nouvelle bombe calorimétrique à revêtement de platine. En collaboration avec M. Ph. Landrieu, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **37**, p. 986.
278. Autoxydation et action antioxygène. Recherches sur la forme active autoxydable de l'acroléine. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *J. Chim. phys.*, t. **22**, p. 64.
279. Autoxydation et action antioxygène (XVI). La propriété catalytique est localisée dans la partie oxydable de la molécule du catalyseur. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *C. R.*, t. **180**, p. 993.

Année 1926.

280. Composition (gaz courants et gaz rares) des gaz spontanés de quelques sources thermales de Madagascar et de la Réunion. En collaboration avec MM. A. Lepape, H. Moureu et M. Geslin, *C. R.*, t. **182**, p. 602.
281. Les gaz rares, la radioactivité et la physique du Globe, *J. Pharm.* (9) t. **4**, p. 500.
282. Autoxydation et action antioxygène (XVII). Actions catalytiques des composés azotés. Considérations générales. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t, **182**, p. 949.
283. Sur un hydrocarbure coloré : le rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C. R.*, t. **182**, p. 1440.
284. Un peroxyde organique dissociable : le peroxyde de rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C. R.*, t. **182**, p. 1584.
285. Peroxyde de rubrène : nouvelles expériences. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et C. L. Butler, *C. R.*, t. **183**, p. 101.
286. Autoxydation et action antioxygène. Actions catalytiques de divers composés azotés. En collaboration avec MM. Ch. Dulraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **183**, p. 408.
287. Autoxydation et action antioxygène (XIX). Actions catalytiques de l'acide cyanhydrique et de divers composés cyanés. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **183**, p. 685.
288. Analyse des eaux thermales de Vichy. En collaboration avec MM. A. Lepape, G. Urbain et J. Bardet, *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, t. **3**, n° 3.
289. Autoxydation et action antioxygène (XX). Actions catalytiques d'une nouvelle série de composés azotés. Observations générales sur les composés azotés. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **183**, p. 823.
290. Titre de l'air atmosphérique en krypton et xénon. En collaboration avec M. A. Lepape, *C. R.* t. **183**, p. 171.

Année 1927.

291. Sur le phényléthinyl-diphénylcarbinol (III) Ethers-sels. — Sur le phényléthinyl-diphénylcarbinol (IV). Essais d'obtention du radical libre. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et A. S. Houghton, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **41**, p. 53.
292. Action du brome sur l'acide furylacrylique. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et J. R. Johnson, *Ann. chim.*, (10), t. **7**, p. 5.
293. Le furylacétylène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et J. R. Johnson, *Ann. chim.* (10), t. **7**, p. 14.
294. Les actions antioxygènes. Application aux problèmes du traitement et de la conservation du caoutchouc. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Revue Générale du caoutchouc*, mai-juin, 4e année, n° 32, p. 3.
295. Autoxydation et action antioxygène (XXI). Expériences à chaud. Application au problème du mode d'action des antidétonants. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et R. Chaux, *C. R.*, t. **184**, p. 413.
296. Recherches sur un hydrocarbure coloré donnant un peroxyde dissociable. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse. *Zeit. f. physik. Chem.* (Cohen-Festband), t. **130**, p. 472.
297. Autoxydation et Action antioxygène (XXII). Considération sur le mode d'action des antidétonants. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et R. Chaux, *Chim. et Indust.*, vol. 17, n° 4, p. 531.
298. Autoxydation et action antioxygène (XXIII). Autoxydation à chaud de combustibles liquides. Application au problème du « choc » dans les moteurs. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et R. Chaux, *Chim. et Indust.*, vol. 18, n° 1. p. 3.
299. Autoxydation et action antioxygène (XXIV). Le phénomène du choc et le mode d'action des antidétonants. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et R. Chaux, *Annales de l'Office national des Combustibles liquides*, 2e année, 2e livraison, pp. 233-252.
300. Recherches sur le rubrène : le pseudorubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et G. Berchet, *C. R.*, t. **185**, p. 1085.
301. Autoxydation et action antioxygène (XXV). Sur la théorie de l'action antioxygène. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse. *C. R.*, t. **185**, p. 1545.

Année 1928.

302. Autoxydation et action antioxygène (XXVI). Sur la théorie de la catalyse d'autoxydation : le mécanisme. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. **186**, p. 196.
303. Autoxydation et action antioxygène (XXVII). Action de différents catalyseurs sur l'autoxydation du furyléthylène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et J. R. Johnson, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 586.

304. Analyses des eaux minérales de Canterets. En collaboration avec MM. A. Lepape, G. Urbain, J. Bardet et P. Urbain, *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, t. **5**, n° 2.

305. Recherches sur le rubrène (VI). Nouvelles expériences sur le peroxyde de rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et L. Girard, *C. R.*, t. **186**, p. 1027.

306. Recherches sur le rubrène (VII). Tension de dissociation du peroxyde de rubrène à la température ordinaire. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et L. Girard, *C. R.*, t. **186**, p. 1166.

307. Autoxydation et action antioxygène (XXVIII). Propriétés catalytiquee dn phosphore. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **186**, p. 1673.

308. Autoxydation et action antioxygène (XXIX). Propriétés catalytiques des composés phosphorés. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **187**, p. 157.

309. Autoxydation et action antioxygène (XXX). L'autoxydation et la polymérisation dn chloral : l'action de la lumière. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et G. Berchet, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 942.

310. Autoxydation et action antioxygène (XXXI). L'autoxydation et la polymérisation dn chloral : l'action de divers catalyseurs. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et G. Berchet, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 957.

311. Recherches sur le rubrène (VIII). Hydrocarbures colorés de la famille du rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et A. Willemart, *C. R.*, t. **187**, p. 266.

312. Recherches sur le rubrène (IX). Constitution du rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, t. **187**, p. 406.

313. Autoxydation et action antioxygène (XXXII). Propriétés catalytiques de l'arsenic et de ses composés. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **187**, p. 917.

314. Autoxydation et action antioxygène (XXXIII). Propriétés catalytiques de l'antimoine, du bismuth, et leurs dérivés, et de quelques dérivés du vanadium. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, t. **187**, p. 1092.

315. Autoxydation et action antioxygène (XXXIV). Propriétés catalytiques du silicium, du bore et de leurs dérivés. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Laplagne, *C. R.*, t. **187**, p. 1266.

316. Recherches dans la série des phénylindènes. I. La β.β-diphénylhydriudone. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 1367.

317. Recherches dans la série des phénylindènes. II. Passage de la β.β-diphénylhydrindone à l'α.β-diphénylindone. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et F. Baylocq, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 1371.

318. Recherches dans la série des phénylindènes. III. Sur quelques dérivés de l'α.β-diphénylindone. En collaboration avec

MM. Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 1381.

Année 1929.

319. Recherches sur le rubrène (X). Action des acides. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, t. **188**, p. 673.

320. Recherches sur le rubrène (XI). Sur un nouvel oxyde du rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, t. **188**, p. 1528.

321. Recherches sur le rubrène (XII). Etude du mécanisme de formation : description d'un dérivé chloré intermédiaire. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et J. Robin, *C. R.*, t. **188**, p. 1582.

† 322. Sur les corps organiques doués de l'oxydabilité reversible. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Sociedad Española de Fisica y Quimica.*

† 323. Recherches dans la série des phénylindènes. Extension de la réaction de Wolff à la préparation directe d'un hydrocarbure hydrindénique à partir de la cétone correspondante. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Gagnon, *C. R.*, t. **189**, p. 217.

Année 1930.

† 324. Recherches sur le rubrène (XIII). Sur la préparation du rubrène. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **47**, p. 216.

† 325. Recherches sur le rubrène (XIV). Description de deux hydrocarbures satellites du rubrène : le corps jaune et le corps brun. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **47**, p. 221.

† 326. Phénomènes de luminescence chez les satellites du rubrène. Deux hydrocarbures phosphorescents : le corps dit « brun » et le corps jaune. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *J. chim. phys.*, t. **27**, p. 89.

† 327 Phénomènes de luminescence chez les satellites du rubrène. Deux hydrocarbures phosphorescents : le corps dit « brnn » et le corps jaune. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *C. R.*, t. **190**, p. 148.

† 328. Recherches sur le mécanisme de formation du rubrène; nouvelle synthèse. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et N. Drisch, *C.R.*, t. **190**, p. 548.

† 329. Aging of Rubber and its retardation by the surface application of antioxygens. Diffusion process. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. **22**, p. 549, mai.

† 330. La protection des objets en caoutchouc après finissage : procédé par diffusion. En collaboration avec MM. Ch. Dufraisse et P. Lotte, *Revue Générale du Caoutchouc*, n° 63, juillet.

Publications scientifiques diverses.

Année 1892.

Constitution de l'atropine et de la cocaïne : conférence faite au laboratoire de Friedel. Carré, édit.

Année 1894.

Dictionnaire de Chimie de Ad. Wurtz : rédaction pour le 2e supplément de 33 articles portant en particulier sur : esculétine, éthane, éthénylamidoxime, acide éthénylglycolique, éthylamines, éthylapocinchène, dérivés métalliques de l'éthyle, éthylène, etc...

Sur la tropine et ses dérivés, *J. de Pharm. chim.* (5), t. **30**, p. 77.

Snr l'ecgonine et ses dérivés, *J. de Pharm. chim.* (5), t. **30**, p. 347.

Action du chlorure de thionyle (acide chlorosulfureux) sur quelques composés minéraux et organiques. *J. de Pharm. chim.* (5), t. **30**, p. 398.

Année 1895.

Sur le citral et ses dérivés immédiats, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **2**, p. 516.

Année 1897.

Revue de travaux publiés sur l'hydroxylamine et ses principaux dérivés, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **6**, p. 220, 279, 320.

Année 1898.

Revue de chimie organique, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **7**, p. 258.

Année 1899.

Sur l'ébullioscopie, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **9**, p. 121, 188.

Année 1901.

Sur la pression osmotique, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **13**, p. 536, 577.

Revue de chimie organique, *J. de Pharm. chim* (6), t. **14**, p. 218.

Anomalies cryoscopiques, ébullioscopiques et osmotiques, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **14**, p. 324.

Année 1904.

Les récents travaux sur les composés acétyléniques : conférence faite au Laboratoire d'Haller. Gauthier-Villars, édit.

Année 1906.

La soie artificielle, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **23**, p. 430.

Les récents travaux sur les alcaloïdes du jaborandi, *J. de Pharm. chim.* (6), t. **24**, p. 111,

Les récents travaux sur les alcaloïdes du tabac, *J. de Pharm.* (6), t. **24**, p. 302.

Année 1907.

Sur les poudres de guerre françaises, poudre B : *Rev. scient.* t. **2**, p. 641.

Année 1908.

Les dégagements gazeux des sources thermales. Radioactivité et gaz rares : *Rev. scient.* t. **1**, p. 353.

Année 1909.

L'emploi des composés arsenicaux en agriculture considéré au point de vue de l'hygiène publique : *Bulletin de l'Académie de Médecine.*

Année 1910.

Sur la composition chimique de l'absinthe. Rapport à l'Académie de Médecine.

Chimie et Physique des eaux minérales : chapitre du *Traité de Crénothérapie* de la Bibliothèque de Thérapeutique Gilbert et Fournier.

Année 1911.

Conférence sur les gaz rares des Sources thermales, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 1.

Année 1919.

Lavoisier et ses successeurs, *Rev. scient.*, t. **57**, p. 705.

Un grand chimiste, un grand Anglais : Sir William Ramsay. Conférence faite devant la Société chimique le 5 juin 1919, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **25**, p. 401.

Année 1920.

La chimie de guerre : les gaz de combat, *Rev. scient.* t. **58**, p. 321.

La chimie française et les problèmes de la guerre. Chimie et service de santé, *J. de Pharm.* (7), t. **22**, p. 298.

La Chimie en France et les problèmes de la guerre, *Bull. Scient. pharmacologique*, t. **27**, p. 513.

Année 1922.

Les progrès de l'Hydrologie. Radioactivité et gaz rares. Causerie faite à Biarritz le 28 août 1922. L'expansion scientifique française.

Année 1923.

Pasteur et la Chimie générale, *Rev. scient.*, t. **61**, p. 425.

Recherches sur l'acroléine. La genèse de deux découvertes, *Atti Congresso naz chim. pura applicata*, p. 141.

Les gaz rares des gaz naturels. Conférence à la *Chem. Soc. London.* t. **123**, p. 1905.

Année 1924.

Considérations sur la stéréochimie. Quelques aspects physico-chimiques et biologiques, *Rev. scient*, t. **62**, , 27 décembre.

Discours à l'occasion du cinquantenaire de la théorie du carbone asymétrique, *Bull. Soc. chim* (4), t. **37**, p. 341.

Année 1925.

The so-called Poisoning of oxidising catalyst. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *J. of the Chem. Soc.*, vol. 127, p. 1.

Considérations sur l'autoxydation et les phénomènes catalytiques qui s'y rattachent. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse. 2e Conseil de Chimie Solvay tenu à Bruxelles en avril 1925. Gauthier-Villars et Cie, éditeurs. Edité en 1926.

Année 1926.

Catalysis and auto-oxydation. Anti-oxygenic and pro-oxygenic activity. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Chem. Rev.*, vol. III, n° 2, juillet, p. 113.

Année 1927.

La catalyse antioxygène. Extrait des Comptes Rendus du 6e Congrès de Chimie industrielle.

L'universelle diffusion des gaz rares dans la nature. Ses enseignements concernant la radioactivité et la physique du Globe, *Scientia*, juillet.

Quelques remarques sur les anti-oxygènes et le caoutchouc. Réponse à M. Bernstein. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Rev. gén. du caoutchouc*, n° 34, p. 3, n° 35, p. 3.

Année 1928.

Messel Memorial contribution. The negative catalysis of auto-oxidation. Anti-oxygenic activity. En collaboration avec M. Ch. Dufraisse, *Chemistry and Industry*, vol. 47, p. 819-828 et p. 848-854.

Divers.

Année 1898.

Rapport sur les prix de thèses (section des Sciences physiques), *J. de Pharm.* (6), t. **7**, p. 265.

Année 1902.

Rapport général sur les travaux scientifiques et la vie de la Société de Pharmacie de Paris pendant l'année 1901, *J. de Pharm.* (6), t. **15**, p. 132.

Année 1903.

Rapport de la Commission des prix (section des Sciences physiques) de la Société de Pharmacie de Paris, *J. de Pharm.* (6), t. **17**, p. 204.

Année 1906.

Rapport au Ministre du Commerce et de l'Industrie sur les industries chimiques et pharmaceutiques à l'Exposition universelle et internationale de Liége, Vermot, édit.

Compte rendu du VIe Congrès international de Chimie appliquée, Rome, 1906.

Année 1907.

La pharmacie chimique. Ses origines, ses tendances, son enseignement, *J. de Pharm.* (6), t. **25**, p. 581.

Année 1916.

Notice nécrologique sur M. J. Ch. Bongrand, *Bull. Soc. chim.* (4) t. **19**, p. 210.

Année 1921.

Toast prononcé au banquet de la Chemical Society of London, *Bull. Soc. chim*, (4), t. **29**, p. 258.

Seconde conférence de l'Union internationale de la Chime pure et appliquée, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 853.

Année 1922.

La crise de notre industrie chimique organique et la défense nationale. En collaboration avec MM. A. Béhal et A. Haller, *Rev. Scient.*, t. **60**, p. 681.

La troisième conférence de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 914.

Année 1924.

Madagascar. Etudes et impressions, *Rev. Scient.*, t. **62**, 12-26 avril, 10 mai.

Discours à l'Assemblée générale de la Pentecôte, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 948.

A propos des laboratoires, *J. de Pharm.* (7). t. **30**, p. 385.

La science dans la vie moderne et les conditions générales de la recherche scientifique en France. Extrait de « Dix ans d'efforts scientifiques et industriels », publié par Chimie et Industrie.

Année 1925.

« Pour la haute intelligence française », par Maurice Barrès, Plon Nourrit, Paris, éditeur, 11e édition. Préface par Ch. Moureu.

Discours aux obsèques de M. Maquenne, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **37**, p. 358.

Albin Haller, *Ann. Chim.* (10), t. **4**, p. 5.

Léon Maquenne (1853-1925), *Rev. Scient.*, t. **63**, p. 85.

Albin Haller (1849-1925), *Rev. Scient.*, t. **63**, p. 306.

Notice nécrologique sur M. A. Haller, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **37**, p. 685.

Discours d'ouverture de l'Assemblée générale de la Pentecôte, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **37**, p. 983.

Discours pour le centenaire des découvertes de Chevreul sur les corps gras, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **37**, p. 1321.

L'importance économique des corps gras, *La Revue de France*, 1er septembre.

Année 1926.

Discours à la séance de la Société chimique de février 1926, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **39**, p. 347.

Discours aux obsèques de M. P. Landrieu, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **39**, p. 821.

Année 1927.

L'œuvre scientifique de Marcelin Berthelot (discours prononcé le 24 octobre à la Sorbonne), *Rev. Scient.*, t. **65**, p. 642.

Marcelin Berthelot (1827-1927). En collaboration avec MM. G. Manojlovic, B. Stopar, F. Bubanovic, W. Wjegovan, R. Podhorsky, A. Boissier, I. V. Voljanski, *Arhiv. chem. farm.*, t. **1**, p. 143-183.

Une illustration mondiale, un grand Suédois: Swante Arrhenius. *La Revue de Paris*, 1er novembre.

Marcelin Berthelot et la Maison de la Chimie, *J. de Pharm.* (8), t. **6**, p. 490.

Année 1928.

Notice sur la vie et les travaux de Amand Valeur, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **43**, p. 492.

L'évolution de la Chimie des médicaments organiques, *J. de Pharm.* (8), t. **7**, p. 377.

Livres.

Composés pyridiques et hydropyridiqaes, Georges Carré, éditeur, 1894.

Les azols, Georges Carré, éditeur, 1894.

Détermination des poids moléculaires (constantes physiques utilisées), Carré et Naud, éditeurs, 1899.

Notions fondamentales de Chimie Organique, Gauthier-Villars et Cie, éditeurs. 1re éd. en 1902; 2e éd. en 1906; 3e éd. en 1910; 4e éd. en 1913; 5e éd. en 1917; 6e en 1919; 7e éd. en 1921; 8e éd. en 1925; 9e éd. en 1928.

Fundamental principles of Organic Chemistry (traduction de la 6e édition française du traité de Moureu, par W. T. K. Braunholtz, G. Bell and Sons, éditeurs, 1921.

La théorie atomique de J. J. Thomson (traduit de l'anglais par Ch. Moureu), Gauthier-Villars et Cie, éditeurs, 1919.

La Chimie et la Guerre, Science et Avenir, Masson et Cie, éditeurs, 1921.

Discours et Conférences sur la Science et ses applications, Gauthier-Villars et Cie éditeurs, 1927.

De la petite à la grande Patrie, Edouard Privat, Toulouse, et Henri Didier, Paris, éditeurs, 1928.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 AVRIL 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. M. SÉON, P. KACHKAROFF, F. WILLKMAINE, M. DODÉ, P. SUE.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Jacques BANCELIN, Maître de conférences à la Faculté de Dijon, 62, rue Claade-Bernard, Paris, 5e, présenté par MM. G. URBAIN et P. JOB.

MM. Alex MAUREL, préparateur à l'Institut chimique, 1, rue Grandville, Nancy; Pierre ROBINET, ingénieur-chimiste, 1, rue Grandville, Nancy et Georges SANKIS, ingénieur-chimiste, 1, rue Grandville, Nancy, présentés par MM. TRAVERS et CORNUBERT.

M. Raoul Paul MICHELET, ingénieur-chimiste, 179, route de Vaulx, Villeurbanne-les-Lyon (Rhône), présenté par MM. V. GRIGNARD et DESCOLLONGES.

MM. Suyeyoshi NOJI et SUSUMU MASAMUNE, attachés au Laboratoire de recherches de l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de l'Université impériale Tohoku, à Sendaï (Japon), présentés par MM. Hiroshi NOMURA et V. GRIGNARD.

M. TUREAU, professeur à l'école pratique d'industrie, boulevard de la Corderie, Marseille, présenté par MM. BERG et TIAN.

M. Fouad LOUCA, 7, rue des Redoutes, Toulouse, présenté par MM. SABATIER et FOUQUE.

M. V. KOURBATOFF, Laboratoire de chimie physique, Institut chimico-technologique, Perspective Mejdounarodny, coin Zagorodny, Léningrad et la Société POLAK'S FRUTAL WORKS, à Amesfoort (Hollande), présentés par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

La Société a reçu les livres suivants :

Pétroles naturels et carburants de synthèse, par André GRAETZ, 1 vol. 624 p.; Grandes encyclopédies industrielles, J. B. Baillière, Paris, 1931.

Gasanalyse in der Technik, par Dr. P. Schuftan, 79 p., S. Hirzel, Leipzig, 1931.

Couleurs (étude physique) et *colorimétrie* par P. Fleury, 35 p., Hermann, Paris, 1930.

Précis d'analyse biologique chimique; *sang*, par Et. Barral et Ph. Barral, 2e édition, 1 vol. in-18, 427 p., J. B. Baillière et fils, Paris, 1931.

Torricelli countra mundum, par Frank L. Teed, 1 vol. 82 p., H. K. Lewis et Ce, Londres, 1931.

Rapports sur les hydrates de carbone (glucides), 10e Conférence de l'Union internationale de chimie (Liége, 1930); Union internationale de chimie, 49, rue des Mathurins, Paris.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. le Professeur W. Swietoslawski qui assiste à la séance. Il annonce la mort de M. F. Reverdin et de M. le Professeur E. Derrien.

La Société chimique de France perd en Eugène Derrien un de ses membres les plus distingués et la chimie biologique française un de ses représentants les plus éminents. Son œuvre expérimentale, surtout connue des biologistes, est des plus importantes par les problèmes théoriques qu'elle soulève.

A côté de nombreux travaux concernant l'analyse pathologique dans laquelle Derrien était passé maître et dont il avait réuni les principales méthodes, ainsi que l'interprétation de leurs résultats, dans un précieux manuel de chimie biologie médicale rédigé en commun avec Fontes, l'œuvre de Derrien comprend un nombre important de travaux de chimie biologique pure parmi lesquels nous citerons ceux concernant les pigments sanguins, notamment ceux sur la méthémoglobine qui furent effectués en grande partie avec son maître le Professeur Ville, et ceux concernant la biochimie de la pourpre des anciens, dont il montra que sa formation, due comme on le savait depuis Raphaël Dubois, à une hydrolyse diastasique, est produite par une sulfoestérase (sulfatase) agissant spécifiquement sur la fonction sulfoester et libérant dans le cas du prochromogène de *Murex trunculus* de l'indoxyle, du sulfate acide et un mercaptan auquel la pourpre doit son odeur.

L'œuvre principale de Derrien est son travail sur la biologie des porphyrines naturelles qui a fait l'objet d'une communication préliminaire à notre Section de Montpellier (voir ce *Bull.*, 1921, t. **35**, p. 687) et dont l'ensemble, quoique non publié en mémoire, a été exposé magistralement par Derrien devant la Société de Chimie biologique en 1926 (t. **8**, p. 218). Dans ce travail Derrien non seulement a signalé l'existence des porphyrines, qu'il a d'ailleurs pu isoler, dans certaines formations calcaires comme la coquille des œufs de la plupart des oiseaux, mais encore a montré la présence normale de porphyrines chez les jeunes mammifères, dans toutes les parties du squelette en voie d'ossilication active. La disparition de ces porphyrines par exposition à la lumière, leur présence dans les phanères des oiseaux nocturnes, leur augmentation sous l'influence du zinc et enfin leur synthèse par divers microbes et leur participation à la constitution du cytochrome, tous ces faits soulèvent de nombreux problèmes de biologie générale non seulement au point de vue du métabolisme et de la croissance dans les organismes animaux, mais aussi en ce qui concerne

certaines mobilisations métalliques indispensables chez les êtres vivants.

Nous adressons à la famille de notre collègue et à la Section de Montpellier, dont il était l'un des membres les plus actifs, l'expression de nos bien sincères regrets et nos vives condoléances.

M. le Président fait également part de la mort de M. le Professeur R. Nasini, membre d'honneur de la Société, dont il rappelle la vie et les travaux en ces termes :

Raffaclo Nasini est né à Sienne en 1854, il fit ses études à Pise puis à Rome et les compléta même par un séjour à Berlin en 1882. Il fut l'assistant de Cannizzaro à Rome, vice-directeur du Laboratoire des douanes, privat-docent, puis professeur de chimie physique à Padoue ; à partir de 1891 professeur de chimie dans cette université avec charge du cours de chimie physique ; en 1902, il devint recteur de l'Université de Padoue ; en 1906, il quitta cette dernière pour Pise où il resta jusqu'à sa mise à la retraite. Depuis de longues années, il est membre de l'Académie des Lincei. Récemment l'Académie des Sciences l'élut membre correspondant.

Nasini eut un grand nombre d'élèves et collaborateurs qui sont devenus eux-mêmes des universitaires ou des industriels éminents.

La carrière scientifique de Nasini comprend deux séries de travaux bien distincts. Dans la première, il s'adonne à la chimie physique proprement dite ; dans la seconde, il étudie les richesses hydrominérales de son pays.

Pour apprécier l'importance des premiers travaux, il ne faut pas oublier qu'ils se rapportent à un passé vieux de trente à cinquante ans.

Au début, Nasini s'occupa du pouvoir rotatoire des dérivés de la santonine. Nasini y ajouta des recherches physico-chimiques très fouillées. Au moyen d'un héliostat, il étudia la dispersion d'une multitude de dérivés et constata que la formule de Cauchy-Boltzmann peut exprimer correctement les phénomènes aussi bien pour les faibles que pour les grandes dispersions. Par contre, il est d'autres substances comme l'acide malique dont la dispersion est anormale. Même en présence d'acide borique, dans les solvants les plus divers, les coefficients sont des plus variables.

Les connaissances de Nasini et sa grande expérience dans le domaine de la polarisation furent mises à contribution à plusieurs reprises, à propos de ses fonctions au Laboratoire des douanes. Il rectifia la valeur du degré saccharimétrique et établit une formule qui cadrait plus exactement avec les expériences que celles alors utilisées. Enfin, il fut chargé, en 1899, par la Commission internationale d'unification des méthodes d'analyses des sucres, de vérifier des lames de quartz destinées au contrôle des saccharimètres.

C'est surtout dans le domaine de la réfraction moléculaire que nous sommes redevables à Nasini de résultats importants. Il s'éleva vigoureusement contre les règles d'additivité pure et simple des réfractions atomiques. Par ses mesures, Nasini ne tarda pas à constater que, même une seule double liaison n'apportait pas

toujours une variation constante, que cela dépendait de sa situation dans la molécule et que d'ailleurs le désaccord s'accroissait d'autant plus que la substance était moins hydrogénée. Ce fut bien mieux lorsqu'il passa aux composés sulfurés : les uns, comme les éthers isosulfocyaniques dépassaient les prévisions, d'autres comme le thiophène restaient en dessous.

Sans nous appesantir davantage sur ces recherches, il nous suffira de dire qu'elles ont été exécutées avec tant de soin et à une période déjà si éloignée que NASINI peut prétendre au titre de précurseur dans l'histoire de cette partie de la spectrochimie. Il ne manqua pas d'ailleurs de revendiquer lui-même ce mérite lorsqu'on chercha, lors de la mort de BRUHL, à les passer trop sous silence. NASINI dans une note à ce sujet fit observer qu'il avait introduit le premier la notion et le mot d'exaltation du pouvoir réfringent, comme aussi ceux de dépression dans le cas des noyaux hétérocycliques. Ces notions sont aujourd'hui familières à tous ceux qui s'intéressent à la réfractométrie.

Citons encore des recherches avec MOND, puis ANDERLINI sur la réfraction atomique du nickel dans le nickel carbonyle et sur celle du groupe CO dans diverses combinaisons organiques carbonylées.

Cet ensemble nous conduit vers 1895. A ce moment, la découverte de l'argon suscitait l'enthousiasme et la curiosité. NASINI qui avait déjà orienté quelques-uns de ses travaux vers l'hydrologie, sentit le besoin de doter son pays, si riche de manifestations naturelles de tout genre, d'un programme d'études très étendu des phénomènes qu'on y observe.

NASINI fut un des premiers à reconnaître l'hélium dans un gaz naturel. Ce fut le prélude de toute une série d'analyses des sources les plus variées et de résultats souvent inattendus. Par exemple, l'eau de Salsomaggiore possède des caractères qui en font une eau unique au monde par sa composition et surtout par les considérations chimiques et géologiques auxquelles elle se prête. D'autres eaux, celles de Bagnore del Monte Amiata (Acquaforte), de Roncegno, d'Anticoli de Campagne contiennent les éléments les plus curieux : ozone, nickel, vanadium, etc.; dans les suffloni de Toscane, c'est la présence d'une quantité formidable d'émanation de radium, atteignant $1,5.10^{-5}$ millimètres cubes par mètre cube de gaz privé de son gaz carbonique et de son gaz sulfhydrique, quantité telle que grâce au concours matériel de Ludwig MOND et du prince GINORI CONTI, il put concentrer l'émanation au point d'en observer la luminosité spontanée. C'est aux premières recherches de NASINI sur les suftioni boracifères de Tocane qu'il faut rattacher la géniale utilisation de leur chaleur, par le prince GINORI CONTI. Il y a quelques mois il avait terminé un grand ouvrage sur les suffioni et les sources boracifères de Toscane. Il s'y révéla archéologue, historien, physicien, et chimiste impeccable.

Toutes ces constatations posent naturellement des problèmes de causalité auxquelles l'esprit philosophique de R. NASINI s'est efforcé de répondre, souvent au prix d'investigations nouvelles. C'est ainsi qu'il s'est préoccupé de l'origine de l'acide borique et croit qu'on doit l'attribuer à des granites tourmalinifères qui sont radio-

actifs et communiquent en même temps leur radioactivité aux gaz ; il a également examiné l'ozonisation de l'air par les sels et l'émanation du radium et passé en revue la radioactivité des matériaux les plus divers du sol italien.

Tous ces travaux sont empreints d'une technique impeccable, celle de l'ancien physico-chimiste, et peuvent être cités comme modèles à tous ceux qui se préoccupent à l'heure actuelle d'analyse complète des eaux et gaz naturels. Nasini s'y est acquis une notoriété universelle. Nasini a produit aussi dans cette période quelques autres travaux de physicochimie, telle que l'étude des anomalies des chaleurs spécifiques au voisinage des points de fusion, etc.

Nous devons encore à Nasini des conférences sur divers sujets, en général pour revendiquer en l'honneur de la Science italienne les découvertes qui doivent légitimement lui être attribuées. A cet égard, l'hommage que rendit Nasini à son premier maître Cannizzaro, lors du centenaire de cet illustre savant, est un monument de piété scientifique et de justice envers l'un des fondateurs de la théorie atomique.

Avec Nasini disparaît une des figures les plus brillantes de la Chimie italienne. Pour reconnaître ses services éminents, le gouvernement italien a conféré à Nasini le titre de sénateur du Royaume. La Société chimique de France s'était honorée en l'inscrivant autrefois au nombre de ses membres d'honneur. Notre gouvernement l'avait promu officier de la Légion d'honneur; cette distinction ne fut que la réciprocité légitime des sentiments d'affection qu'il a toujours manifestés envers notre pays.

Recherches sur le mécanisme de la condensation de la glycérine et de l'anhydride phtalique.

M. J. Savard, au nom de M. S. Diner, et au sien expose ce qui suit :

La condensation de l'anhydride phtalique et de la glycérine a été étudiée d'un point de vue affranchi de l'empirisme par Hönel (Kunstoffe, avril 1931, p. 76); Waren et Bevan (Bristish Plastics, 1931, p. 387, 443, 524) et Kienlé (*Ind. Eng. Chem.*, 1930, p. 590), mais sans qu'il soit encore apporté une théorie satisfaisante de la réaction. MM. Savard et Diner ont tracé les courbes d'éthérification de la glycérine et de l'anhydride phtalique correspondant à des mélanges variés de ces deux produits. La réaction avait lieu à 160° et fut suivie pendant 400 heures. Les premiers résultats aujourd'hui publiés concernent les 40 à 60 premières heures de l'opération. On constate :

1° Qu'à l'instant 0 de la réaction, la perte d'acidité est toujours voisine de 50 0/0 de l'acidité primitive, tant que la proportion de glycérine n'est pas inférieure à 0,5 mol. de glycérine pour 1 mol. d'anhydride phtalique. Ce résultat a été acquis sur les mélanges pour lesquels les rapports glycérine : anhydride phtalique sont les suivants : 2 mol. : 1 mol. ; 1,665 mol. : 1 mol. ; 1,335 mol. : 1 mol. ; i mol. :

1 mol.; 0,8 mol. : 1 mol.; 0,67 mol. : 1 mol.; 0,57 mol. : 1 mol.; 0,5 mol. : 1 mol.; 0,336 mol. : 1 mol.

Quand la proportion de glycérine est inférieure à 0,5 mol., la perte d'acidité tombe rapidement et est toujours voisine de la proportion de glycérine. Il semble donc qu'il faille admettre la formation d'un phtalate acide, formé par fixation de 2 mol, d'anhydride phtalique sur 1 mol. de glycérine, et ceci sans élimination d'eau :

2° Les courbes de réaction sont de deux types : *a*) tant que la proportion de glycérine n'est pas inférieure à 0,57 mol., on observe une courbe de réaction bimoléculaire dont la constante de vitesse est égale à 0,04.

b) Quand la proportion est égale à 0,05 mol. ou plus faible, on observe une courbe de réaction monomoléculaire dont la constante de vitesse est égale à 0,008.

Quant à la courbe correspondant à 0,57 mol. de glycérine elle est monomoléculaire et obéit à la même constante dès que la perte d'acidité devient égale à 0,57, c'est-à-dire à la quantité primitive de glycérine. Il semble donc que le phtalate acide formé à l'instant initial réagit sur la glycérine en excès suivant la réaction bimoléculaire et subit au contraire, quand il n'y a pas de glycérine en excès, une réaction monomoléculaire d'éthérification interne.

3° Que la quantité de produit insoluble précipité par l'eau, à un instant quelconque de la réaction, et quelles que soient les proportions de l'anhydride phtalique et de la glycérine (pourvu que la proportion de celle-ci soit suffisante pour admettre la possibilité de formation d'un phtalate neutre), peut être calculée en multipliant la perte d'acidité depuis l'instant origine par le facteur 414 qui est lui-même égal au poids moléculaire du phtalate neutre supposé.

Les résultats obtenus, purement expérimentaux, même s'ils n'expliquent pas la totalité des phénomènes extrêmement compliqués se produisant au fur et à mesure de la réaction, permettent néanmoins de prévoir à l'avance l'allure générale de la réaction technique.

Sur l'obtention de deux alcools diastéréoisomères $C^9H^{13}.CH^2.C(OH)(C^2H^5)C^6H^5$ dérivés de l'acide campholénique actif; leur formation en proportions inégales et inverses en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux éthyle et phényle. Influence de l'éloignement du carbone asymétrique.

M. Tiffeneau, en son nom et en ceux de Mlle Jeanne Lévy et de M. Ditz, expose les faits suivants.

En l'absence de carbone asymétrique, les alcools tertiaires formés dans l'action des dérivés organomagnésiens sur les cétones sont, comme on le sait, des racémiques. S'il existe un carbone asymétrique et que celui-ci soit contigu au carbonyle cétonique comme dans C(XX'X'')-CO.R, la réaction sur l'oxygène du carbonyle est entièrement dissymétrique et l'on n'obtient qu'un seul des deux diastéréoisomères possibles C(XX'X'')C(OH)RR', celui-ci étant racémique ou actif suivant que la cétone dont on est parti est elle-même racémique ou active. L'autre diastéréoisomère C(XX'X'')CR

(OH)R' peut être obtenu dans des conditions analogues en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux R et R' (Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1929. t. **45**, p. 1724 ; voir également pour la formation analogue de glycols et d'aminoalcools diastéréoisomères, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 840 ; 1927, t. **41**, p. 351 ; *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 57).

On peut se demander s'il en est de même lorsque le carbone asymétrique est éloigné du carbonyle cétonique. L'étude de réactions analogues, effectuées sur des cétones telles que $C^8H^{13}.CH^2$-CO.R qui sont dérivées de l'acide campholénique actif et dans lesquelles le carbone asymétrique est séparé du carbonyle par un atome de carbone non asymétrique, montre que l'action des organomagnésiens R'MgBr n'est plus aussi complètement dissymétrique que ci-dessus. Il y a formation, non plus d'un seul diastéréoisomère, mais des deux diastéréoisomères possibles ; toutefois, comme conséquence de cette influence dissymétrique, ces deux isomères sont en proportions inégales (1) ; de plus, quand on intervertit l'ordre d'introduction des radicaux R et R', ces proportions sont inversées.

Ainsi tout carbone asymétrique placé au voisinage plus ou moins immédiat d'un carbonyle cétonique exerce sur celui-ci une action inductrice qui est plus ou moins exclusive suivant l'éloignement des deux carbones inducteur et induit (1). Cette influence rappelle non seulement celle que produit sur un carbone asymétrique, un autre carbone asymétrique plus ou moins éloigné en ce qui concerne la grandeur du pouvoir rotatoire total (Kuhn, *D. ch. G.*, 1930, t. **63**, p. 190 ; Freudenberg et Kuhn, *id.*, 1931, t. **64**, p. 703), mais surtout celle observée par Mc Kenzie dans la synthèse asymétrique par action des dérivés organo-magnésiens sur les pyruvates d'alcools actifs (menthyle, bornyle), sans qu'il soit besoin cependant d'admettre, comme l'a fait cet auteur (*Biochem. Zeitchr.*, 1929, t. **208**, p. 471 ; 1930, t. **224**, p. 242) que ces pyruvates existent sous deux formes dont le carbone cétonique serait dextrogyre dans l'une et lévogyre dans l'autre.

SÉANCE DU 8 MAI 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires : MM. J. BANCELIN, A. MAUREL, P. ROBINET, G. SANKIS, R. P. MICHELET, Suyeyoshi NOJI, Susumu MASAMUNE, M. TUREAU, Fouad LOUCA, V. KOURBATOFF et la Société POLAK'S FRUTAL WORKS.

(1) Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Skita dans la synthèse de certains amino-alcools, sans que cet auteur en ait signalé la cause, et qui comportent l'obtention d'un seul diastéréoisomère quand les carbones que nous appelons inducteur et induit sont contigus, et l'obtention de deux diastéréoisomères quand ces carbones sont séparés par un CH^2 (*D. ch. G.*, 1930, t. 631, p. 36-38).

Est proposé pour être membre titulaire : M. Robert CAHAUD, ingénieur-chimiste de l'Institut de Chimie de Toulouse, 20, quai de Serin, Lyon (4e), présenté par MM. V. GRIGNARD et RIVAT.

Deux plis cachetés ont été déposés : l'un par M. R. TRUFFAULT, 17, rue des Jancelins, Epernay, (Marne), sous le n° 552, à la date du 6 mai 1931 ; l'autre, de M. Jean HARISPE, sous le n° 553, à la date du 8 mai 1931.

La Société a reçu les livres suivants :

Contribution chimique à l'étude de la narcose provoquée, thèse de doctorat de M. le docteur G. FLORENCE, Lyon, 1928.

Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques et thérapeutiques des acides aryl-arsiniques, thèse de doctorat, par P. M. BARANGER, Paris, 1931.

Contribution à l'étude des anesthésiques locaux, thèse de doctorat, par R. FIRMENICH, Paris, 1930.

Contribution à l'étude des anesthésiques locaux, thèse de doctorat, par Charles E. RARRELET, Paris, 1929.

Sur les éthers et les amides allophaniques, thèse de doctorat, par J. LEBOUCQ, Paris, 1930.

Sur la fixation des matières grasses émulsionnées par les fibres textiles, thèse de doctorat, par J. CORBIÈRE, Lyon, 1931.

Farmacologia de la digital, A. GAMIR, Editorial Paracelso, Larra, 6, Madrid, 1931.

Anniversary volume dedicated to Masumi Chikashige, Kyoto Kagaku Gakushi Kwai, Kyoto, 1930.

M. LE PRÉSIDENT rappelle la carrière de Frédéric Reverdin, mort récemment à Genève.

Né en 1849, Reverdin avait vu naître et se développer la Chimie des matières colorantes à laquelle il apporta des contributions personnelles importantes, particulièrement dans la série des azoïques.

Il eut de bonne heure l'occasion d'entrer dans la carrière industrielle, à l'usine de la Plaine, sur le Rhône, usine qui devint plus tard la Société chimique des Usines du Rhône. Il fut l'ami de Nœlting, avec lequel il collabora jusqu'en 1884, époque à laquelle Nœlting fut appelé à la direction de l'Ecole de Chimie de Mulhouse.

Il s'installa alors à Genève et continua ses recherches dans un laboratoire privé d'abord, puis à l'Ecole de Chimie. Bientôt il avait prodigué ses talents pour des travaux bibliographiques dont bénéficia longtemps le *Moniteur Scientifique de Quesneville*, et dont profita pendant trente-quatre ans le *Bulletin de la Société Chimique de France*. Reverdin fut le plus fidèle de nos collaborateurs et nous devons lui en garder une vive reconnaissance.

Ses travaux dans la série aromatique, extrêmement nombreux, ont fait connaître un nombre très considérable de combinaisons nouvelles auxquelles, en véritable artiste, il aimait consacrer ses soins pour les obtenir avec toute leur perfection de cristallisation et de pureté.

Nous adressons à notre collègue disparu l'hommage de notre estime et de notre reconnaissance.

Sur quelques propriétés du soufre mou.

M. H. FORESTIER, au nom de M. J. TRILLAT et au sien expose ce qui suit :

L'étirement du soufre mou (corps amorphe) dans des conditions bien déterminées, peut donner une fibre cristalline présentant une orientation intense suivant la direction de traction. Cette fibre, souple et très résistante (rupture sous 10 kgs/mm²) évolue lentement vers un état plus stable qui est celui du soufre orthorhombique; au terme de cette évolution la structure fibreuse a complètement disparu. Il apparaît donc qu'une substance élastique formée d'une seule sorte d'atomes comme le soufre mou, est susceptible de se transformer par étirement en cristaux parfaitement orientés; il est intéressant de rapprocher ce résultat de ceux que l'on a obtenus jusqu'ici avec des corps beaucoup plus complexes comme le caoutchouc et la gélatine.

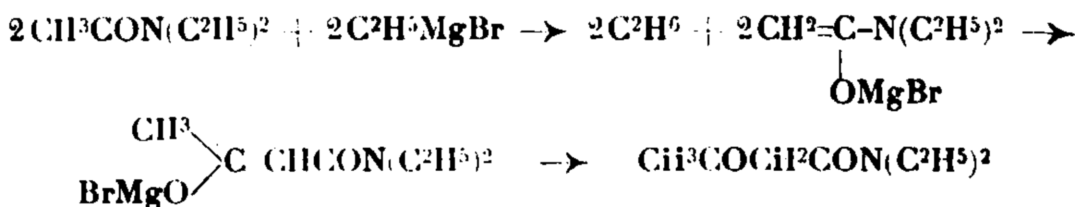
Les auteurs ont constaté de plus que les rayons X provoquaient très rapidement la transformation du soufre mou non étiré, en soufre cristallisé. Des actions de ce genre sont assez rares et le cas du soufre, particulièrement net, mérite d'être signalé.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin*.

Action des dérivés organomagnésiens sur la N-diéthylacétamide.

Mlle M MONTAGNE expose ce qui suit :

Tandis que l'action des dérivés organomagnésiens R'MgX sur les dialcoylamides grasses $RCON(R_1)^2$ conduit à des cétones RCOR' et à des bases tertiaires $\overset{R}{(R')^2}{>}C-N(R_1)^2$, avec la N-diéthylacétamide on ne peut mettre en évidence aucune trace d'une base analogue. Cette amide condensée avec le bromure d'éthylmagnésium fournit une faible quantité de méthyléthylcétone et donne surtout la N-diéthylamide acétylacétique (Rᵗ 65 0/0 après 6h. de chauffe à reflux). Cette amide β-cétonique bout à 126-127° sous 15 mm., est assez soluble dans l'eau, colore Cl^3Fe en violet, et fournit une semicarbazone F. 210°. Elle est très résistante aux agents d'hydratation. Avec le bromure de phénylmagnésium, on obtient la même amide β-cétonique, mais avec un rendement de 30 0/0, et 45 0/0 d'acétophénone. La condensation de la diéthylamide acétique avec C^2H^5MgBr s'accompagne d'un dégagement d'éthane : 1 mol. pour un mol. d'amide mise en jeu. Il est probable que l'amide réagit sous forme énolique sur le dérivé magnésien, et se condense ensuite plus ou moins complètement sur elle-même.



$$2CH^3CON(C^2H^5)^2 + 2C^2H^5MgBr \rightarrow 2C^2H^6 + 2CH^2{=}C(OMgBr)-N(C^2H^5)^2 \rightarrow$$

$$\overset{CH^3}{\underset{BrMgO}{>}}C\ CHCON(C^2H^5)^2 \rightarrow CH^3COCH^2CON(C^2H^5)^2$$

SÉANCE DU VENDREDI 22 MAI 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire : M. Robert CAHAUD, présenté à la dernière séance.

Est proposé pour être membre titulaire : M. René VANIER DE SAINT-AUNAY, docteur ès sciences physiques, ingénieur-chimiste aux Etablissements Kuhlmann, 19, rue Somasco, Creil (Oise), présenté par MM. DELÉPINE et G. MIGNONAC.

Deux plis cachetés ont été déposés : l'un par MM. FOURNEAU et MATTI, déposé le 19 mai sous le n° 554 ; l'autre, n° 555, déposé le 21 mai par M. André CHRÉTIEN, à Strasbourg.

M. DELÉPINE annonce la perte de M. André Detœuf, trésorier de la Société chimique de France, enlevé prématurément en pleine force de l'âge.

M. Detœuf débuta dans la recherche scientifique en collaborant avec M. Béhal par quelques travaux relatifs à la chlorurée. Poursuivant ensuite seul des recherches avec cet intéressant réactif, il montra, dans sa thèse de doctorat, toutes les ressources qu'on en peut tirer comme générateur d'acide hypochloreux susceptible de se fixer dans des conditions simples et avantageuses sur les liaisons éthyléniques. On obtient ainsi des chlorhydrines dont M. Detœuf a su tirer le meilleur parti.

Averti des nécessités de l'industrie, M. Detœuf dirigea ensuite son activité du côté de la pratique industrielle où il occupa bientôt une situation importante.

Il apportait à la gestion de notre bien un dévouement et des lumières dont notre Société a souvent bénéficié. La Société s'associe de tout cœur au deuil qui vient de frapper sa famille et la prie d'agréer l'expression bien sincère de ses sentiments attristés.

M. DELÉPINE signale que M. Ter Meulen fit récemment à la Faculté des Sciences une conférence très originale sur l'emploi de la catalyse hydrogénante comme moyen d'analyse. Il existe d'ailleurs un petit traité renfermant ses principales recherches (Dunod, éditeur).

Le Président signale que l'Association française pour l'avancement des Sciences, tiendra son 54e Congrès à Nancy, dans la semaine du 20 au 26 juillet, sous la présidence de M. de Broglie.

En ce qui concerne la chimie (6e section), la Société a reçu du président de la Section, M. le Professeur A. Travers, la note suivante :

« En ma qualité de Président de la Section de Chimie, je viens solliciter votre collaboration à cette section. Nous serions heureux que vous veuillez bien nous réserver quelques communications relatives à vos travaux.

« Je me permettrai de signaler parmi les sujets possibles, ceux qui intéressent particulièrement cette région éminemment industrielle :

a) La fabrication des fontes résistantes, et leur contrôle scientifique ;

b) Les méthodes possibles pour enrichir le minerai de Lorraine ;

c) Les questions de blanchiment, teinture, impression ;

d) Les problèmes scientifiques posés par la verrerie, la cristallerie, etc.

Une visite aux Etablissements Kuhlmann de Dieuze sera organisée le mardi 21.

Les Congressistes emporteront certainement de cette usine très ancienne, et qui comporte des fabrications nouvelles, une impression très forte.

Je vous serais particulièrement reconnaissant s'il vous était possible de venir présenter vous-même votre communication. »

« *N. B.* — Messieurs les Auteurs sont instamment priés d'adresser au Secrétariat, 28, rue Serpente, Paris, 6e, le *titre* de leurs communications. Le règlement limite à trois pages de compte-rendus la place totale disponible pour chaque auteur ou groupe d'auteurs. »

Spectres d'absorption dans l'ultra-violet et structure de molécules organiques.

Cette conférence de Mme P. Ramart-Lucas fera l'objet d'une prochaine publication au *Bulletin*.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 13 DÉCEMBRE 1930.

Présidence de M. Lichtenberger, *président*.

Sur les bromures doubles de cadmium et de potassium.

M. H. Hering indique ce qui suit :

Les études faites sur les solutions de bromure de cadmium et de bromure de potassium conduisent à admettre l'existence, dans les solutions, d'un sel double $Br^2Cd,2BrK$ (Urbain, Cornec, P. Job, Rouyer). Des essais faits pour isoler ce sel double ont conduit à étudier systématiquement les équilibres hétérogènes dans le système ternaire : eau, bromure de cadmium, bromure de potassium. L'étude a été faite entre 0 et 100°

Le sel double $Br^2Cd,2BrK$ n'est jamais apparu à l'état solide. Le composé $Br^2Cd,4BrK$ qui figure sur le diagramme de fusion ne se forme pas à partir des solutions.

Le sel double $Br^2Cd,BrK.H^2O$ est connu depuis longtemps. Rimrack, qui a étudié (en 1905) sa solubilité entre 0° et 112°, croit qu'il existe toujours sous forme de monohydrate. En réalité il y a un

point de transition à 57°,3; au-dessus le sel est anhydre et sa solubilité d'abord congruente, devient non congruente au-dessus de 102°.

On a trouvé deux nouveaux sels doubles :



$$3Br^2Cd, BrK, 4H^2O \quad \text{et} \quad 2Br^2Cd, BrK, H^2O$$

En présence de solutions, le premier ne peut exister qu'entre 15° et 57°, le second entre 53° et 85°. La solubilité de $3Br^2Cd.BrK, 4H^2O$ devient congruente entre 24° et 48°.

Dans l'intervalle de température étudié, le système présente 7 solutions saturées de 3 phases solides :

$Br^2Cd. 4H^2O + D^1 + D^3$	15°
$D^3 + D^4 + BrK$	23
$Br^2Cd, 4H^2O + Br^2Cd, H^2O + D^1$	35
$D^1 + D^2 + D^3$	52
$D^2 + D^3 + D^4$	56
$Br^2Cd, H^2O + D^1 + D^2$	57
$Br^2Cd, H^2O + D^2 + D^4$	85

$D^1 = 3Br^2Cd, BrK, 4H^2O$ $\quad$ $D^3 = Br^2Cd, BrK, H^2O$

$D^2 = 2Br^2Cd, BrK, H^2O$ $\quad$ $D^4 = Br^2Cd, BrK$

Sur la solubilité de l'iodate de calcium dans l'eau et dans les solutions saturées de nitrate de sodium.

M. E. Cornec, en son nom et en celui de M. A. Spack expose ce qui suit :

La solubilité dans l'eau pure a déjà été étudiée en 1897 par Mylius et Funk qui ont donné une courbe formée de deux branches ; l'une correspond à l'hexahydrate, l'autre au monohydrate (transition à 32°). On a retrouvé ces deux branches (transition à 35°,5) et trouvé une courbe nouvelle relative au sel anhydre ; la transition entre le monohydrate et le sel anhydre a lieu à 47°. Des équilibres métastables se produisant facilement, on a pu suivre les différentes branches au-delà de leurs intersections.

Entre l'iodate de calcium et le nitrate de sodium il ne se produit jamais de double décomposition ; à chaque température (0 à 100°) il existe une solution saturée de ces deux sels et la solubilité du nitrate n'est pratiquement pas modifiée par la présence de l'iodate. Dans le cas des équilibres stables ce dernier sel est à $6H^2O$ au-dessous de 14°,5, à $1H^2O$ entre 14°,5 et 27°, anhydre au-dessus. La réalisation facile d'équilibres métastables a permis de suivre la courbe du $6H^2O$, de 0 à 30°, celle du $1H^2O$ de 10° et à 70° et celle du sel anhydre de 10° à 100° (minimum de solubilité, pour 100 gr. d'eau, vers 40°).

La solubilité de l'iodate est nettement augmentée (plus de 3 fois) en présence de nitrate à saturation.

Sur le mécanisme de l'hydrogénation du naphtalène.

M. A. Maillard communique les observations suivantes :

Des essais sur l'hydrogénation du naphtalène et de la tétraline et sur la déshydrogénation de la tétraline et de la décaline, en ré-

sence de nickel, ont été effectués entre 300° et la température ordinaire.

Au-dessus de 360° les produits d'hydrogénation du naphtalène et de la tétraline subissent une dissociation allant jusqu'au méthane; cette dissociation, faible à 220°, est très sensible à 250°; ce domaine de température a été laissé de côté provisoirement.

Entre 80° et 200° l'hydrogénation du naphtalène et de la tétraline va jusqu'à la décaline; l'hydrogénation de la tétraline est plus difficile que celle du naphtalène, surtout aux températures élevées; cependant, même à 200° on a pu fixer 5 mol. d'hydrogène par mol. de naphtalène.

La tétraline a pu être déshydrogénée entre 100 et 200°. On est là en présence d'une réaction d'équilibre : $C^{10}H^8 + 2H^2 \rightleftarrows C^{10}H^{12}$.

La décaline n'a pu être déshydrogénée qu'au-dessus de 120°, on obtient directement du naphtalène et de l'hydrogène, la tétraline ne se forme pas.

A température ordinaire le naphtalène et la tétraline s'hydrogènent encore assez facilement; il semble, des expériences sont en cours pour le vérifier, que la tétraline s'hydrogène plus vite que le naphtalène; dans ce cas on ne pourrait pas observer la formation de tétraline par hydrogénation du naphtalène.

Sur la déshydratation de quelques borates.

MM. Winterer et Andrès ont étudié la déshydratation de quelques borates dont plusieurs sont nouveaux. Le produit est chauffé progressivement en vase clos et vide d'air. L'augmentation de pression enregistrée photographiquement permet de suivre en fonction du temps le départ de l'eau de cristallisation. La température est enregistrée simultanément. C'est l'appareil qui a été imaginé et mis au point par MM. Hackspill et Stempfel.

Monoborates. — Avec le monoborate de Cs, la pression a été enregistrée dès la température de —80°. Entre — 20° et 0° il part un peu d'eau qui correspond à de petites inclusions d'eau-mère dans les cristaux. Entre + 40° et 250° l'eau de cristallisation se dégage de façon régulière. Cette eau correspond à la formule $B^2O^3,Cs^2O,7H^2O$.

Avec les monoborates de Rb la déshydratation commence à 147°, elle est totale à 207° et on obtient la formule $B^2O^3,Rb^2O,2,5H^2O$.

Diborates. — Pour les diborates de K et de Rb, la déshydratation commence respectivement à +60° et à +75°, elle se poursuit de façon bien continue et s'achève vers 230°.

Contrairement à ce qui a été constaté avec les monoborates, la vitesse de déshydratation diminue considérablement au fur et à mesure que s'en vont les dernières fractions de l'eau de cristallisation.

Le diborate de Cs cristallise avec 5 mol. d'eau. La déshydratation commence vers +65° et se poursuit jusqu'à la composition $2B^2O^3, Cs^2O,2H^2O$ où elle marque un temps d'arrêt. Elle reprend vers 165° et va jusqu'au bout (400°) avec une vitesse de plus en plus décroissante. L'allure de ce phénomène met donc bien en évidence deux hydrates du diborate de Cs : $5H^2O$ et $2H^2O$.

Le diborate d'argent préparé par M. A. P. Rollet a aussi été

étudié. L'eau part dès 110° et la déshydratation se termine à 250°, la formule obtenue est alors $2B^2O^3,Ag^2O,2H^2O$.

Pentaborates. — Celui de Na perd son eau de cristallisation vers 100°. La vitesse de déshydratation lorsque 85 0/0 de l'eau ont été déjà éliminés, diminue progressivement et montre que la fin de la déshydratation est très pénible. La courbe enregistrée est parfaitement continue.

Avec les pentaborates de K, Rb et Cs, les températures de départ d'eau sont respectivement de 140°, de 145° et de 155°. On obtient le type de courbe déjà rencontré avec le pentaborate de sodium.

Etude de la constitution des huiles obtenues par hydrogénation du brai de goudron de houille de haute température.

MM. Hugel et Faangopol exposent ce qui suit :

Du brai de goudron de houille de haute température a été hydrogéné à 300°-350° sous forte pression d'hydrogène (100 k.) en présence d'hydrure de sodium comme catalyseur.

Les huiles obtenues ont été soumises à un fractionnement très serré de 10 en 10°.

Pour étudier la constitution de ces huiles, on est parti de la fraction passant entre 190° et 200° dans le vide de la trompe à eau et qui répondait aux caractéristiques suivantes : $d_4^{20} = 1,0194$; $n^{20} = 1,5773$; viscosité à 20°, 6°,06 E; à 50°, 1°,87 E; point d'éclair, 156° (non corr.)

Par déshydrogénation de ces huiles de brai, on obtient des carbures cristallisés, des aromatiques polycycliques.

La déshydrogénation a été essayée d'abord avec le soufre ou le sélénium ; les rendements en produits déshydrogénés ne dépassent pas 60 0/0 et les carbures sont en nombre beaucoup plus restreint que par déshydrogénation catalytique qui a été adoptée ensuite. Comme catalyseur on utilise du molybdate ferrique réduit par l'hydrogène à 400/450°. La déshydrogénation se fait également à 400/450° dans un courant d'hydrogène et dans le vide de la trompe à eau. Le mélange des carbures déshydrogénés subit une cristallisation fractionnée dans de l'alcool, des mélanges d'alcool et de benzène ou de l'acide acétique cristallisable.

On obtient de cette façon une gamme de produits dont les points de fusion ne varient plus et qui s'étalent entre 90 et 250°. Ces carbures représentent pour la majeure partie des mélanges eutectiques.

De même la cristallisation des picrates ne conduit pas à une séparation nette.

L'oxydation se fait au mieux avec l'acide chromique en présence d'acide acétique glacial. On se rend compte que chacun des produits isolés préalablement renferme encore deux ou même trois constituants qui ont été oxydés en quinones ou acides carboxyliques qui se laissent facilement séparer.

C'est ainsi qu'ont pu être identifiés dans la seule fraction 190-200° les carbures suivants : Chrysène ; pyrène ; les monométhyl-anthracènes ; plusieurs diméthyl-anthracènes ; des dérivés du diphényl-benzène.

Action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalins.

M. Hackspill, en son nom et en celui de MM. Rollet et Andrès, expose ce qui suit :

On a souvent signalé le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide borique ; il est généralement admis que la réaction n'est pas complète.

En chauffant entre 100° et 150° dans un courant de vapeur d'eau un mélange intime de chlorure de potassium et d'acide borique en grand excès, les auteurs sont parvenus à éliminer rapidement la totalité de l'acide chlorhydrique. Il est facile de suivre cette élimination en fonction du temps en dosant l'acidité dans l'eau de condensation. On peut entraîner par la vapeur l'excès d'acide borique ; le résidu fixe a alors une formule correspondant au pentaborate de potassium *anhydre* $5B^2O^3K^2O$. Lorsque le mélange traité contient un excès de chlorure, on obtient un mélange de pentaborate et de chlorure de potassium.

Les chlorures de cœsium, de rubidium et de lithium se comportent d'une manière identique et fournissent les trois pentaborates anhydres correspondants.

Le chlorure de sodium en excès semble, lui aussi, fournir la même réaction. Mais un excès, même considérable, d'acide borique, ne parvient pas à éliminer plus de 80 0/0 de l'acide chlorhydrique total. Il y a donc stabilisation d'une partie du chlorure de sodium, autrement dit formation d'un chloroborate voisin de la formule $(5B^2O^3Na^2O)^2ClNa$.

Les nitrates de potassium et de lithium mélangés à de l'acide borique se comportent comme les chlorures des mêmes métaux. Par contre avec le nitrate de sodium et un excès même énorme d'acide borique, le borate fixe obtenu n'est pas le penta, mais le triborate $3B^2O^3.Na^2O$. Ce fait souligne le rôle du chlorure de sodium qui stabilise le pentaborate de sodium en donnant naissance à un chloroborate.

Hypophosphites de cœsium et de rubidium.

MM. Hackspill et Weiss ont obtenu ces deux sels par les réactions qui fournissent les autres hypophosphites alcalins. Ils sont extrêmement solubles dans l'eau et déliquescents. Dans le vide sec on obtient à froid : PO^2H^2Rb anhydre, $d_{17} = 2,32$ et PO^2H^2Cs, $1/2H^2O$, $d_{18,5} = 2,81$.

La décomposition pyrogénée se fait en deux temps :

1° au-dessous de 300° : $5PO^2H^2M \rightarrow PO^4H^2M + 2PO^3HM^2 + 2PH^3$;

2° au-dessus de 300° : $PO^4H^2M \rightarrow PO^3M + H^2O$ et $2PO^3HM^2 + H^2O \rightarrow P^2O^7M^4 + 2H^2$.

On trouve au total les produits de décomposition indiqués par Rammelsberg.

Sur l'hydratation de l'acétylène sous l'influence de l'effluve.

M. G. Mignonac et P. Bibber (1) ont cherché à réaliser l'hydrata-

(1) La fixation directe des éléments de l'eau sous l'influence de l'effluve a été signalée dans quelques cas (synthèse de l'acide formique) mais

tion de l'acétylène, sous l'influence de l'effluve, en mettant en œuvre le dispositif expérimental utilisé par Mignonac et Vanier de Saint Aunay au cours de leurs travaux sur la polymérisation de l'acétylène.

En faisant circuler dans des effluveurs, alimentés par des courants à haute fréquence, un mélange de vapeur d'eau et d'acétylène, les auteurs ont pu réaliser la synthèse de l'acétaldéhyde. Les rendements sont satisfaisants puisque l'on transforme en aldéhyde 25 0/0 de l'acétylène absorbé.

En outre, on a pu montrer au cours de cette étude que :

1° La polymérisation de l'acétylène a toujours lieu dans une certaine proportion, mais le produit de polymérisation présente des caractères différents de celui qui est obtenu dans le cas de l'acétylène seul ;

2° La température des effluveurs peut avoir une influence sur la marche de la réaction. Jusqu'à 200° on a constaté qu'une élévation de la température favorise l'hydratation ;

3° Les courbes d'absorption de l'acétylène indiquent que les deux réactions principales sont la polymérisation et l'hydratation. On ne note qu'une très faible décomposition de l'acétylène et de l'acétaldéhyde.

Ces observations confirment l'activation des molécules d'eau sous l'influence de l'effluve et permettent d'appliquer à l'hydratation de l'acétylène le mécanisme général des condensations par l'effluve qui a été indiqué par MM. Mignonac et Vanier de Saint-Aunay.

Synthèse photochimique d'amines.

M. Y. Volmar expose ce qui suit :

La formation d'amines par action directe de l'ammoniac sur les alcools n'a été réalisée qu'à une température élevée et en présence d'un catalyseur, l'oxyde de thorium (Sabatier et Mailhe, *C. R.*, t. **150**, p. 823 ; 1910) ou le nickel réduit (Guyot et Fournier, *C. R.*, t. **189**, p. 927 ; 1929).

L'auteur a exposé pendant 3 ou 5 heures à la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure, type Westinghouse, 110 volts :

1° Divers alcools de la série grasse CH^3OH, C^2H^5OH, C^3H^7OH..., etc., saturés de gaz ammoniac ;

2° Les mélanges à parties égales de ces mêmes alcools avec une solution ammoniacale concentrée.

Il a obtenu ainsi avec la plus grande facilité la formation d'amines primaires et secondaires qu'il a pu caractériser en les transformant, les premières en carbylamines, les secondes en nitrosamines ; il n'a, par contre, pas pu mettre en évidence la présence, en quantité appréciable, d'amines tertiaires ; une irradiation plus prolongée serait probablement pour cela nécessaire.

De même, en exposant à l'ultraviolet des mélanges d'amines primaires CH^3NH^2, $C^2H^5NH^2$... et d'alcool correspondant, il se forme des amines secondaires et tertiaires ; avec un mélange de diméthylamine et d'alcool méthylique, l'auteur a obtenu de la triméthylamine.

elle n'est pas mentionnée à propos de l'acétylène, probablement à la suite d'essais négatifs.

SÉANCE DU 4 MARS 1931.

Présidence de M. J. Lichtenberger, *président.*

Les colorants azoïques, leurs applications, nuances et constitutions.

M. E. Herzog expose ce qui suit :

Les différentes applications des colorants azoïques sulfonés, que l'on groupe en colorants acides pour laine, colorants chromatables et colorants directs pour coton, peuvent, au point de vue structural, être ramenées assez facilement à la présence de certains groupes caractéristiques dans leurs molécules.

Pour discuter la nuance de ces colorants, il convient de faire abstraction des colorants chromatables dont la coloration obtenue, en teinture directe, n'offre pratiquement pas d'intérêt.

La comparaison des colorants acides ou des colorants directs apprend à cet égard que la constitution chimique la plus simple, correspond à la nuance jaune, que les dérivés homologues passent à l'orangé, et que l'augmentation du degré de complication de la molécule, va de pair avec le passage au rouge, violet, bleu et bleu vert.

A côté de ces nuances franches correspondant à la gamme des couleurs qui sont les complémentaires de celles du spectre solaire dans l'ordre naturel et qui commencent par le violet, l'auteur considère d'autre part, et à titre empirique, une gamme de couleurs qu'il appelle rabattues. Celles-ci commencent par le brun qui correspond à l'orangé, puis passent par le brun foncé et le noir avant d'aboutir à des bleus et des verts.

Comparées aux sons, l'auteur considère le jaune comme la nuance la plus haute ou aiguë de la gamme et le bleu vert comme la nuance la plus profonde ou la plus grave; l'auteur rappelle que le phénomène de coloration permet ce rapprochement puisqu'il est consécutif de l'absorption de radiations colorées complémentaires.

La gamme de couleurs que nous apprécions physiologiquement, résulte donc de l'absorption qui commence par le violet et finit par le rouge; le violet correspondant au jaune et le rouge au bleu vert. En essayant de dépasser la limite des radiations rouges absorbées, en procédant à une complication de la molécule des colorants azoïques, on revient à un violet, le violet sale.

Les colorants mono-azoïques considérés dans leur ensemble permettent de remarquer que leur nuance est fonction aussi bien du terme de diazotation que de celui de la copulation. En comparant, par exemple, la série des différents colorants mono-azoïques de l'aniline diazotée copulée avec divers termes, et d'autre part les différents colorants que forme l'acide R avec une série de divers diazos, on reconnaît que les colorants caractérisés par un et même terme de copulation sont bien plus ressemblants entre eux que les colorants préparés au moyen d'une et même base diazotée copulée à différents termes de copulation. Les premiers forment, par conséquent, un groupe naturel plus nettement spécifié par la couleur. Cela est d'ailleurs en parfait accord avec la considération que seul

le terme de copulation est en général muni du ou des groupes auxochromes. Il paraît logique que les bases diazotées portant, outre le groupe azo, encore d'autres radicaux appropriés puissent former des colorants qui font exception à cette règle. Ces colorants sont d'ailleurs doués d'applications déterminées.

En introduisant des substituants dans la molécule des colorants azoïques c'est-à-dire en agrandissant cette dernière, la nuance s'approfondit, en général, en virant du jaune au rouge, violet, bleu et s'approchant plus ou moins du bleu vert, selon la nature du substituant. Il y a cependant des exceptions qui sont dues à l'emplacement occupé par le substituant; dans certains cas, nous constatons même un effet contraire.

Les polyazoïques, dont la molécule est évidemment plus grande que celle des monoazoïques, devraient avoir une teinte beaucoup plus profonde. Ce n'est pourtant pas toujours le cas. Nous trouvons des polyazoïques dont la molécule est deux fois et même trois fois plus grande que celle d'un monoazoïque et dont la nuance n'est cependant pas ou n'est guère plus profonde.

La constitution de ces colorants polyazoïques présente alors une structure particulière où l'importance de la grandeur moléculaire résulte soit de la réunion des deux restes benzéniques ou naphtaléniques par des ponts de nature aliphatique, soit par deux groupes azoïques qui se trouvent dans un et même noyau benzénique en position méta, ou en une position semblable. Celle-ci est caractérisée par l'impossibilité de correspondre à une quinone.

C'est par ces irrégularités que la nuance des colorants azoïques devient quasi indépendante du poids moléculaire. L'auteur considère ce fait comme fort heureux, relativement aux propriétés tinctoriales ; la plus ou moins grande affinité pour la laine et pour le coton, la solidité au lavage et au foulon, etc., dépendent, en effet, de la grandeur de la molécule et nous avons donc la possibilité de varier ces propriétés pour une et même nuance donnée.

Sur les chlorosulfinates d'aryle et les sulfites d'aryle.

M. M. Battegay, en son nom et en celui de M. L. Denivelle expose les travaux qu'ils ont consignés dans une note aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences (t. **192**, p. 492, 1931).

Contribution à l'étude du diazo de l'acide de Bœninger.

M. M. Battegay communique les résultats d'une étude qu'il a poursuivie en collaboration avec MM. H. Silbermann et P. Kienzle. Voir *Bull. Soc. Chim.*, t. **49**, p. 716, 1931.

L'effet photovoltaïque dans les solutions fluorescentes.

MM. A. Notter et E. Banderet ont mesuré l'effet photovoltaïque dans les solutions du sel de Na de l'acide naphtylamine sulfonique-1.2. Trois solutions ont été utilisées, une solution fraîche, les deux autres exposées pendant 15 semaines et 32 semaines à la lumière du jour. La fluorescence de ces dernières avait diminué dans les rapports d'environ 2/3 et 1/3 de celle de la solution

fraîche. L'effet photovoltaïque a été déterminé provisoirement au galvanomètre avec des électrodes en Ni et a donné en unités arbitraires (environ 5.10^{-11} amp.) les valeurs de 16 pour la solution fraîche, 11 pour la solution de 15 semaines et 6 pour la solution de 32 semaines. Le rapport de ces intensités est légèrement supérieur à celui des fluorescences. Des mesures identiques avec le sel de l'acide 1.5 a donné sensiblement les mêmes résultats. Les recherches seront poursuivies.

Sur le sulfure d'uranium bivalent.

M. R. Flatt en son nom et en celui de M. O. Gellert expose ce qui suit :

Le sulfure d'uranium SU est jusqu'à présent le seul composé connu de l'uranium bivalent. Il a été préparé par Alibegoff (*Ann. Chem.*, t. **233**, p. 117, 1886) en chauffant le sulfure S^3U^2 pendant plusieurs jours dans un courant d'hydrogène. Les produits qu'il a obtenus ne répondent qu'approximativement à la formule SU (9,44 à 12,62 0/0 S; théorie 11,87 0/0). Depuis lors le sulfure SU n'a plus été préparé par aucun chimiste.

Etant donné l'intérêt que présentent les dérivés de l'uranium bivalent, les auteurs se sont proposés de vérilier les indications d'Alibegoff et de préparer le sulfure SU à l'état pur. Le sulfure d'uranium tétravalent S^2U qui a été obtenu à l'état très pur par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chorure Cl^4U, a été chauffé au rouge, pendant plusieurs heures, dans un courant d'hydrogène. La réaction : $S^2U + H^2 = SU + SH^2$ a été contrôlée par le dosage du soufre entraîné sous forme de SH^2. Il a été constaté que le dégagement de SH^2 cesse lorsque la moitié du soufre de la matière première est dégagée.

Le résidu de la réaction contenait 12,14 0/0 S et 88,16 0/0 U (théorie 11,87 0/0 S; 88,13 0/0 U); c'est donc bien le sulfure d'uranium bivalent SU.

Ce composé est gris, il prend immédiatement feu au contact de l'air.

Pour cette recherche il était nécessaire d'opérer avec de l'hydrogène absolument sec et dépourvu de toute trace d'oxygène. Les auteurs ont décrit un dispositif simple permettant de déceler, au cours de l'opération, de très faibles quantités d'oxygène dans un courant gazeux (hydrogène ou azote). Il est basé sur le bleuissement d'une solution jaune de carmin d'indigo réduit par du zinc.

Séance du 25 mars 1931.

Présidence de M. Nicloux, *président.*

Composition du Bureau pour 1931.

MM.	Nicloux.	*Président.*
	Mondain-Monval,	*Vice-président.*
	Bergmann,	*Secrétaire-Trésorier.*
	Cassal,	*Secrétaire.*

Sur un dispositif permettant d'obtenir, à basse pression, un courant d'hydrogène actif.

M. Volmar, au nom de M. Hirtz et en son nom, présente un appareil qui comporte comme partie essentielle une soupape capillaire.

Les détails et le fonctionnement de ce dispositif seront exposés dans un Mémoire qui paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Sur un émétique dérivé de l'acide lactique.

M. Volmar en son nom et au nom de M. Betz expose ce qui suit :

En vue de vérifier la théorie de Jungfleisch suivant laquelle tous les acides-alcools sont susceptibles de dissoudre l'oxyde antimonieux avec formation de composés analogues à l'émétique, nous avons cherché à préparer un sei cristallisé dérivé de l'acide antimoniolactique.

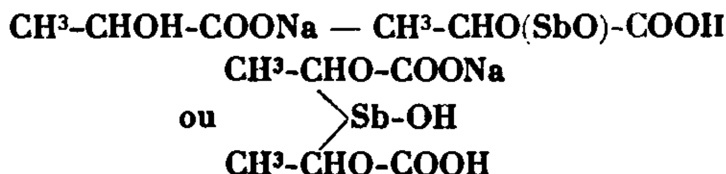
Nous avons maintenu 10 heures de l'oxyde d'antimoine fraîchement précipité au contact d'une solution chaude, concentrée et acide de lactate de sodium; l'excès de Sb^2O^3 a été enlevé par filtration et la solution évaporée à consistance sirupeuse. Nous avons ainsi obtenu des aiguilles prismatiques incolores qui ont été lavées à l'alcool et purifiées par recristallisation dans l'alcool méthylique absolu froid.

L'antimoniolactate de sodium obtenu se présente sous la forme d'aiguilles peu solubles dans l'alcool, solubles dans 20 parties d'alcool méthylique à froid et dans 12 parties à l'ébullition, mais en se décomposant partiellement. L'eau le décompose instantanément avec mise en liberté d'oxyde antimonieux; aussi ne peut-on le dissoudre dans ce réactif qu'en présence de lactate de sodium ou de sel de Seignette. Les solutions aqueuses, dont la réaction est nettement acide sont précipitées directement par l'hydrogène sulfuré à froid. Le complexe formé est donc bien moins stable que dans le cas de l'émétique ordinaire.

Son analyse nous a donné les résultats suivants :

Sb 0/0, 35,5 0/0; Na, 7,2 0/0; acide lactique libre, 26,3 0/0.

Ce qui correspond à la formule :



CH^3-CHOH-COONa — CH^3-CHO(SbO)-COOH

ou

CH^3-CHO-COONa
>Sb-OH
CH^3-CHO-COOH

L'instabilité du produit ne nous a pas permis, jusqu'à présent, d'en déterminer le poids moléculaire.

Sur le 3.5-diphényl-pyrazol.

M. Gérald expose ce qui suit :

MM. Moureu et Brachin ont montré (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 170) que par action de l'hydrazine sur le benzoylphényl-

acétylène, on obtenait à côté d'une hydrazone, un composé correspondant à la formule d'un pyrazol; pour expliquer cette réaction, ils admirent qu'elle se passait en deux phases : 1° formation de l'hydrazone; 2° cyclisation de cette hydrazone.

Au cours de recherches effectuées, il y a quelques années, sous la direction de M. Moureu et que les circonstances nous ont obligé d'interrompre, nous avons pu constater que la semicarbazide se comporte, vis-à-vis du phénylacétylène, exactement comme l'hydrazine.

1° Il se forme d'abord une semicarbazone :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH^2 = H^2O + C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}\underset{\underset{N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2}{\|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

2° Cette semicarbazone se cyclise ensuite, avec perte du reste -CONH- qui se transforme ultérieurement en hydrazodicarbonamide en s'unissant avec un excès de semicarbazide. Le pyrazol fourni se trouve être identique à celui obtenu par Moureu et Brachin en partant de l'hydrazine; la réaction conduit donc également à l'obtention du 3.5-diphénylpyrazol, décrit par les auteurs :

```
         C——C-C6H5
         |||   ||                C——C-C6H5
C6H5-C    N                      ||    ||
            /          = C6H5-C    N          + — CO-NH —
          NH                        \  /
           |                        NH
  NH2-CO
```

$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH^2 + \text{— CO-NH —} = NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Des recherches du même genre sur la cyclisation de différentes molécules azotées sont en cours.

La polymérisation des oléfines à températures et pressions élevées.

MM. Hugel, Cohn et Cnyasique communiquent les observations suivantes :

Des essais ont été faits avec l'α-octène, le β-octène, l'α-duodécène, et l'α-hexadécène dans l'appareil décrit par MM. Hugel et Artichevitch (*Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1928, p. 988).

Les températures d'expérimentation étaient de 300°, 400° et 500°. Les pressions de 25 jusqu'à 1000 kg.

A 300° l'α et le β-octène se trouvent au-dessus de leurs températures critiques; l'α-duodécène et l'α-hexadécène au-dessous.

La polymérisation de l'α-duodécène et de l'α-bexadécène se fait donc à pression élevée en phase liquide.

A 400° l'α-duodécène est au-dessus de sa température critique, l'α-hexadécène est encore au-dessous.

A 300° et 500 kg. l'α et le β-octène ne se polymérisent pas encore (du moins pas au bout de 5 heures).

L'α-duodécène se polymérise un peu, mais moins que l'α-hexadécène.

Les quatre oléfines se polymérisent bien à 400°. Pour les carbures qui se trouvent au-dessus de leurs températures critiques, on observe une diminution de la pression qui est une droite en fonction du temps.

La vitesse de la diminution de la pression est la même pour l'α-octène et l'α-duodécène; elle est plus faible pour le β-octène (à 400°).

Les carbures en phase liquide se polymérisent sans que l'on observe une variation de la pression. Il semble que l'on atteint un équilibre avec le temps (p. ex. à 300° au bout de 10 h.). Cet équilibre est déplacé en faveur des produits de polymérisation par une augmentation de la pression et de la température.

Comme produits de la polymérisation, on trouve dans tous les cas des dimères et des trimères du carbure étudié qui résultent de l'union de deux ou de trois molécules de l'oléfine par disparition d'une ou deux doubles liaisons.

Ainsi pour l'α-hexadécène on a réussi à isoler au moins deux dimères isomères : l'un solide, P. F. 53°,8 à 54°,8 dont la formule de constitution, déterminée par oxydation permanganique, répond à un carbure à chaîne droite de 32 atomes de carbone, ayant la double liaison entre le 16e et le 17e atome de carbone; l'autre est liquide et correspond vraisemblablement à un mélange de carbures à chaînes ramifiées. L'oxydation au permanganate donne un mélange d'acides en C^{14} jusqu'à C^{16}.

Au-dessus de 400° vient alors se superposer le craquage à la zone de polymérisation.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement.

Etude des systèmes ternaires H^2O-B^2O^3-Rb^2O et H^2O-B^2O^3-Cs^2O.

MM. Rollet et Andrès ont déterminé l'isotherme 18° des systèmes ternaires : H^2O-B^2O^3-Rb^2O et H^2O-B^2O^3-Cs^2O. Ils ont utilisé de la rubidine et de la césine préparées par une méthode qui ne paraît pas avoir été déjà décrite pour ces deux hydroxydes que l'on prépare généralement au laboratoire par double décomposition : $Ba(OH)^2 + SO^4M^2 \rightarrow SO^4Ba + 2MOH$, ce qui donne une solution étendue d'hydroxyde qui n'est pas très pure.

Les auteurs utilisent une méthode électrochimique : une solution concentrée de carbonate est électrolysée avec une cathode de mercure. L'amalgame formé est décomposé par l'eau pure à l'abri du gaz carbonique de l'air. La solution alcaline préparée est bien exempte de carbonate.

L'isotherme obtenue avec la rubidine et l'acide borique est analogue à celle dressée par Dugelsky pour le système H^2O-B^2O^3-K^2O. 3 sels sont mis en évidence :

1° $5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$ pentaborate; 2° $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$ diborate; 3° $B^2O^3.Rb^2O.2,5H^2O$ monoborate. Ces sels ont une solubilité congruente. Le dernier est signalé pour la première fois.

L'isotherme obtenue avec la césine et l'acide borique présente un

caractère particulier. Trois sels sont mis en évidence: 1° $5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$ pentaborate; 2° $2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$ diborate; 3° $B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$ monoborate. Les deux premiers sels ont été déjà signalés par les auteurs dans une communication précédente. Le diborate a une solubilité non congruente à 18°.

Société chimique de France (Section de Lille).

SÉANCE DU 27 FÉVRIER 1931.

Présidence de M. PARISELLE, *Président.*

La cellulose et ses dérivés.

M. J. DUCLAUX, au cours d'une conférence, expose ce qui suit :

La cellulose est à la fois une substance chimique, un produit biologique et une matière première industrielle. Son mode de formation et ses propriétés l'éloignent de toutes les autres substances, et on ne peut arriver à la connaître qu'en combinant les résultats de toutes les méthodes physicochimiques, chacune devant être contrôlée par les autres. On résume beaucoup des propriétés de la cellulose en disant que c'est un anhydride fortement condensé du glucose, les groupes OH étant de plus bloqués les uns par les autres par association, soit complètement (cellulose naturelle instable), soit incomplètement (cellulose mercerisée stable). Des associations du même genre apparaissent déjà avec le premier des sucres, la dioxyacétone de M. G. Bertrand.

Réalisation d'une pile d'Evans et protection par effet tampon.

MM. G. CHAUDRON et E. HERZOG font part des résultats de leur ètude. V. ce *Bulletin*, p. 702.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 23 AVRIL 1931.

Présidence de M. CRISTOL, *président.*

Sur les pipérazines substituées.

MM. GODCHOT et MOUSSERON, poursuivant l'étude de pipérazines substituées, ont cherché à obtenir certaines pyrazines par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés monochlorés de cétones hydrocycliques selon le procédé indiqué par l'un d'eux en collaboration

avec Mlle Cauquil, avec l'α-chlorocyclohexanone et l'α-chlorocycloheptanone (*C. R.*, p. 444; 1925. — *Bull.*, t. **45**, 126; 1929).

La préparation des di-méthyl-bis-tétraméthylène-pyrazines a été étudiée par action de l'ammoniaque soit sur l'α-chloro-*m*-méthylcyclohexanone, soit sur l'α-chloro-*p*-méthylcyclohexanone en solution alcoolique. On observe dans ces conditions un dépôt de $ClNH^4$ qui est essoré quelques jours après et la solution alcoolique est évaporée. Malgré le refroidissement durant l'action de l'ammoniaque et la distillation de l'alcool ammoniacal à basse température, on n'obtient pas de résidu cristallisé, mais un produit visqueux, incristallisable, distillable avec décomposition même dans le vide et réduisant les sels d'or et de platine.

De même, par action de l'ammoniaque sur l'α-chlorocyclopentanone et l'α-chlorocyclooctanone ($Eb_6 = 96\text{-}98°$) on a toujours un dépôt de $ClNH^4$ et après distillation de l'alcool le produit reste incristallisable et brunit rapidement.

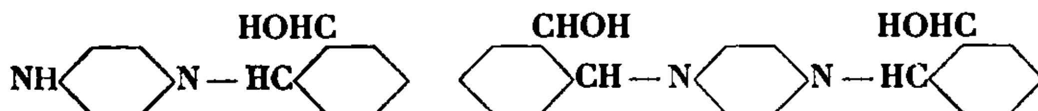
Il semble donc que l'amino-cétone se forme tout d'abord, mais qu'elle ne se condense pas normalement avec une autre molécule pour donner une pyrazine comme cela se produit en général ; cette condensation se poursuit au delà de ces limites en donnant des produits colorés et visqueux. D'ailleurs, ces mêmes produits sont obtenus à côté des pyrazines cristallisées avec les chlorocyclohexanone et chlorocycloheptanone, mais en bien moindre proportion; dans le cas des quatre cétones chlorées étudiées, ces corps de forte condensation semblent être seuls à se former.

Préparation d'amino-alcools pipéraziniques.

M. Mousseron a mis à l'étude la préparation d'amino-alcools pipéraziniques dérivant de noyaux hydroaromatiques en C^5, C^6, C^7 et du noyau indénique. Avant lui, quelques auteurs ont étudié la préparation de pipérazines mono- et disubstituées à l'azote, en faisant agir soit les dérivés monohalogénés, soit les oxydes d'éthylène sur la pipérazine [S. Moore, M. Boyle, et M. Thorn (*Chem. Soc.*, p. 39, 1929). — Krassuski et Kossenko (*Chem. Zent. Blatt.*, 1929, II, p. 2194. — E. Fourneau et C. Barrelet (*Bull.* p. 1172; 1929).]

Les amino-alcools sont obtenus par action soit des chlorhydrines de cyclopentène, de cyclohexène, de cycloheptène, et de la bromhydrine de l'indène, soit des oxydes correspondants, sur l'hydrate de pipérazine.

A titre d'exemple : on obtient la (2' cyclohexanol)-N-pipérazine et la 1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-pipérazine à partir de la chlorhydrine ou de l'oxyde de cyclohexène.



On chauffe à reflux plusieurs heures entre 100 et 180°, selon les corps mis en œuvre, un excès de pipérazine et la chlorhydrine ou l'oxyde; le dérivé disubstitué est précipité par la potasse et le

dérivé monosubstitué, soiubie dans l'eau, est isolé à l'état dese de mercure que l'on décompose par la potasse.

M. Mousseron établit que soit par la chlorhydrine, soit par l'oxyde d'étbylène, on obtient simultanément les deux dérivés ; mais, avec la chlorhydrine, le dérivé disubstitué prédomine, tandis qu'avec l'oxyde le dérivé monosubstitué est en plus forte proportion. Les rendements sont légèrement améliorés si l'on opère en tube scellé ; de plus, en effectuant la réaction dans le toluène bouillant le dérivé monosubstitué est seul obtenu mais en faible quantité.

Poursuivant son étude, il a envisagé l'action des chlorhydrines et oxydes d'éthylène sur la diméthyl-2.5-pipérazine, la tétra-méthyl-pipérazine et la bis-tétraméthylène-pipérazine; seule la première a fourni un dérivé disubstitué F. 225°, alors que les deux autres n'entrent pas en réaction; il semble donc que la mobilité des H des fonctions NH soit diminuée en rapport du nombre des substitutions.

Les composés suivants et leurs dérivés (chlorhydrate, picrate, chloroplatinate, sel de mercure, dithiocarbamate) ont été préparés et l'analyse en a été faite :

I. *(2'-cyclopentanol)-1-pipérazine*, F. 83-84° ; *1.4-bis (2'-cyclopentanol-2')-pipérazine*, F. 201-202°. II. *(2'-cyclohexanol)-1-pipérazine*, F. 67-68° ; *1.4-bis-(2'-cyclohexanol-2')-pipérazine*, F. 205-206°. III. *(2'-cycloheptanol)-1-pipérazine*, F. 41-42° ; *1.4-bis-(2'-cycloheptanol-2')-pipérazine*, F. 78-79°. IV. *(β-indène-ol)-1-pipérazine*, F. 72-73° ; *1.4-bis-(β-indène-ol-β')-pipérazine*, décomp. 200°.

Recherche des constituants des essences employées en Aéronautique.

M. R. Lautié au nom de M. E. Carrière et au sien expose ce qui suit :

Les recherches en vue de l'analyse des essences sont déjà nombreuses, mais elles n'ont pas conduit à une méthode pratique. MM. E. Carrière et R. Lautié se sont proposé d'apporter une contribution à ce problème. Leur méthode consiste à déterminer sur l'essence un indice de nitration pour connaître le 0/0 de carbures benzéniques et un indice de brome pour connaître le 0/0 de carbures éthyléniques. La proportion de carbures éthyléniques a été trouvée négligeable ($<$ 1 0/0) pour quatre essences analysées. La proportion de carbures benzéniques a toujours été inférieure à 6 0/0.

L'essence est ensuite distillée avec une colonne de Vigreux de 30 cm. de longueur de pointes, à la vitesse d'une goutte par seconde. Chaque fraction de distillation correspond à 10 degrés, la fraction changeant avec la dizaine. On détermine sur chaque fraction la densité à 20°. MM. E. Carrière et R. Lautié, en se basant sur les données bibliographiques, ont établi le tableau des densités moyennes, fort différentes, des carbures saturés acycliques et cycliques bouillant dans des intervalles de températures espacés de 10 en 10 degrés. La densité des carbures benzéniques est pratiquement constante

et égale à 0,878. En se basant sur ces données, on peut aisément établir la composition de chaque fraction et par suite celle de l'essence.

Des raisonnements analogues ont été appliqués aux indices de réfraction, en faisant usage de la loi de Gladstone et Dale. D'après les données bibliographiques, il a été établi un tableau d'indices de réfraction moyens, fort différents, des carbures saturés cycliques et acycliques bouillant dans des intervalles de températures espacés de 10 en 10 degrés. La concordance pour la constitution des essences établie par détermination des densités et par détermination des indices de réfraction a été exacte avec une précision supérieure à 3 0/0. Ce travail subventionné par le Ministère de l'Air a fait l'objet d'une communication détaillée au dernier Congrès de Chimie Appliquée qui s'est tenu en septembre 1930 à Liége.

Contribution à l'étude des complexes argentohyposulfites de sodium.

M. Carrière au nom de M. Raulet et au sien, expose ce qui suit :

Les argentohyposulfites alcalins ont donné lieu à de nombreuses recherches ayant pour objet leur isolement ou la détermination de la solubilité des halogénures d'argent dans des solutions d'hyposulfite de sodium, en fonction de la concentration et de la température.

MM. E. Carrière et Raulet se sont proposé de déterminer la nature du complexe argentohyposulfite de sodium en solution, par application de la loi d'action de masse aux ions en présence. La méthode de louche suivie, imaginée par MM. E. Carrière et Auméras pour l'étude de l'équilibre oxalate de calcium-acide chiorhydrique (*C. R. Acad. Sci.*, t. **177**, p. 1288; 1923) consiste à faire réagir *n* cm³ de solution décinormale de nitrate d'argent sur *n* cm³ de solution décinormale de chlorure de sodium, puis, à déterminer à la burette, à la température de 20°, le nombre de centimètres cubes de solution décinormale d'hyposulfite de sodium nécessaire, pour provoquer la dissolution exacte du chlorure d'argent précipité; le volume total au moment de la dissolution exacte étant de 100 cm³. La concentration des ions réagissants est, par suite connue; elle est de l'ordre de 0,01 mol.gr./litre et à cette grande dilution, les sels de sodium peuvent être considérés comme entièrement ionisés. La réaction est représentée par

l'équation : $\mathrm{ClAg + S^2O^3Na^2 = ClNa + AgS^2O^3Na}$

ou en ions : $\mathrm{ClAg + \underset{-\,-}{S^2O^3} = \underset{-}{AgS^2O^3} + \underset{-}{Cl}}$

Soient $(\underset{-\,-}{\mathrm{S^2O^3}})$, $(\underset{-}{\mathrm{AgS^2O^3}})$, $(\underset{-}{\mathrm{Cl}})$, les concentrations des ions $\underset{-\,-}{\mathrm{S^2O^3}}$, $\underset{-}{\mathrm{AgS^2O^3}}$ et $\underset{-}{\mathrm{Cl}}$. Entre ces concentrations existe la relation :

$$(\underset{-\,-}{\mathrm{S^2O^3}}) = K(\underset{-}{\mathrm{AgS^2O^3}})(\underset{-}{\mathrm{Cl}}) = K(\underset{-}{\mathrm{Cl}})^2$$

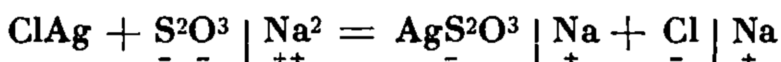
les concentrations en chlorure de sodium et en nitrate d'argent

introduits étant les mêmes. La concentration $(\underset{--}{S^2O^3})$ est égale à l'excès de la concentration en hyposulfite de sodium nécessaire à la dissolution sur la concentration du chlorure de sodium mis en expérience. La relation $(\underset{--}{S^2O^3}) = K(\underset{-}{Cl})^2$ est vérifiée avec une précision moyenne de 1,3 0/0, la concentration en nitrate d'argent mis en expérience variant de 0,003 mol.gr./litre à 0,03 mol.gr./litre. L'influence d'un excès de chlorure de sodium a été recherchée quantitativement et la vérification de cette influence contrôlée expérimentalement avec une précision de 1,4 0/0.

L'influence d'un excès de nitrate d'argent ne peut être recherchée, car il y a formation d'argentohyposulfites de sodium de natures différentes, qui se décomposent.

De la variation de la constante d'équilibre avec la température, on en déduit que la chaleur de formation de l'ion complexe $\underset{-}{AgS^2O^3}$ à partir des ions gr. $\underset{+}{Ag}$ et $\underset{--}{S^2O^3}$ est —7,7 grandes calories.

On vérifie expérimentalement que la dissolution du chlorure d'argent, s'effectue sans variation de la conductivité, le nombre de charges demeurant le même :



$$ClAg + \underset{--}{S^2O^3} \mid \underset{++}{Na^2} = \underset{-}{AgS^2O^3} \mid \underset{+}{Na} + \underset{-}{Cl} \mid \underset{+}{Na}$$

Ces recherches ont fait l'objet d'une note aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. **192**, p. 423; 1931.

Etude de la série cyclooctanique.

M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL, avec l'aide de M. P. BERNOUILLI, ont poursuivi leurs recherches dans la série cyclooctanique, en partant de la cyclooctanone (semicarbazone, F. 167°; oxime, F. 34-36°; carbanilidoxime, F. 98-99°) provenant de la décomposition de l'azélaate de thorium à 450° dans le vide.

L'oxyde de cyclooctène (Eb. = 189-190°, F. 45°) a été obtenu par eux en oxydant le cyclooctène en solution chloroformique à l'aide de l'acide perbenzoïque; cet oxyde, au contact de l'eau bouillante légèrement acidulée par ClH, se transforme lentement en glycol (cyclo-octane-diol-1.2-), liquide bouillant entre 135-140° sous 6 mm., donnant une diphényluréthane (F. 166-167°).

Par méthylation de la cyclooctanone (CH^3I sur la cétone sodée à l'aide de NH^2Na), les auteurs ont obtenu l'α-méthylcyclooctanone, liquide (Eb. 74-75° sous 7 mm.; $d_{14} = 0,9478$; $n_D^{14} = 1,4675$; R. M. trouvé = 41,12; calculé pour $C^9H^{16}O$: 41,57; semicarbazone, F. 127-128°; oxime, liquide bouillant vers 115° sous 7 mm.; carbanilidoxime, F. 117-118°). Oxydée par le permanganate de potassium, l'α-méthylcyclooctanone donne l'acide acétyl-*n*-œnanthylique, $CH^3.CO.(CH^2)^6.CO^2H$. (Semicarbazone, F. 116-117°). La méthylation de l'α-méthylcyclooctanone fournit un mélange de diméthylcyclooctanones α.α et α.α' bouillant vers 88-90° sous 12 mm. ($d_{16} = 0,9343$; $n_D^{16} = 1,4661$; R. M. trouvée: 45,66; calculée pour $C^{10}H^{18}O$: 46,19) dont l'étude se poursuivra ultérieurement.

Dosage du sodium dans les eaux d'alimentation.

MM. P. J. Tarbouriech et H. Cassagne signalent l'intérêt que présente le dosage du sodium dans l'analyse des eaux d'alimentation courante, soit qu'il s'agisse d'exprimer sous la forme d'une combinaison saline l'ion chlore dosé, soit qu'on veuille établir la composition probable du résidu d'évaporation de l'eau analysée. Il est d'usage assez courant, surtout dans les analyses sommaires exécutées en vue d'un projet d'adduction, de doser seulement le chlore de l'eau et de l'exprimer en ClNa, sans procéder au dosage du métal alcalin. Des expériences nombreuses ont montré aux auteurs que cette traduction arbitraire ne correspond qu'exceptionnellement à la réalité des faits. Si l'erreur ainsi commise est minime quand il s'agit d'une eau faiblement minéralisée, elle peut prendre une importance plus grande, parfois considérable, dans les eaux à minéralisation élevée. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples des résultats trouvés dans les dosages respectifs de Cl et de Na, traduits l'un et l'autre uniformément en ClNa :

	Origine des eaux	Cl en ClNa	Na en ClNa
1.	Mont-Louis (Pyrénées-Orientales)...	12	17
2.	Source de l'Estabel (Hérault).......	36	37
3.	Grau-du-Roi (Gard)...............	960	366
4.	Montredon (Tarn).................	316	249
5.	La Salvetat (Hérault)..............	6	172
6.	Villemoloque (Pyrénées-Orientales).	72	696

Les résultats ci-dessus sont exprimés en milligrammes de ClNa et par litre.

L'examen des chiffres contenus dans ce tableau justifie les observations présentées ci-dessus et montre la nécessité d'effectuer ce dosage du sodium dans les eaux d'alimentation, comme Barthe et Dufilho l'ont déjà fait observer en ce qui concerne les eaux minérales. Les méthodes récentes de Blanchetière et de Kahane rendent facile la pratique de cette opération.

Etude du réactif de Nessler.

M. P. J. Tarbouriech et Mlle A. Bassot, au cours d'une étude d'ensemble entreprise par l'un d'eux sur le réactif de Nessler, ont passé en revue quelques-unes des nombreuses formules proposées par les divers auteurs de formulaires ou de mémoires. On sait que cette solution peut être obtenue de 2 manières différentes : soit à partir du bichlorure de mercure, soit à partir du biiodure.

Le réactif au bichlorure a fait l'objet de nombreuses et déjà anciennes critiques, au point de vue de sa sensibilité; les formules au biiodure échappent à ces critiques, et donnent des résultats beaucoup plus précis, notamment dans l'opération aujourd'hui classique de la « Nesslérisation ». Mais les auteurs de formules tombent unanimement dans une erreur commune qui est de considérer que la pratique défectueuse de la préparation du réactif au sublimé doit être attribuée à Nessler, tandis que le mérite de la

modification au biodure reviendrait à des auteurs plus modernes. Winkler est le principal bénéficiaire de cette interprétation et certains chimistes en sont venus à opposer ce qu'ils appellent le « *réactif de Winkler* » (au bi-iodure) au « réactif de Nessler » (au bichlorure). C'est là une erreur complète : il suffit de consulter le travail de Nessler (*Inaugural Dissertation Freiburg im Brisgau, 1856*) auquel se réfèrent la plupart des auteurs, mais sans doute sans jamais avoir vu cet ouvrage, pour se rendre compte que Nessler a préparé dès le début son réactif au moyen du biiodure. A la page 27 de sa thèse, Nessler s'exprime ainsi : « ..... *wurden* « *20 gr. Iodkalium in 50 cc. Wasser gelöst und Iodquecksilber* « *zugesetz, bis von diesem letztern ungelöst zurückblieb* ..... » et en aucun point de cette publication il n'est question de bichlorure. Le véritable auteur de cette modification que les chimistes déclarent unanimement fâcheuse paraît être le chimiste anglais Hadow.

Il nous a paru convenable de rendre justice à l'auteur d'une formule dont le temps n'a pas affaibli l'intérêt, comme le montrent les nombreuses applications que l'on a fait récemment du réactif de Nessler.

Sur la répartition des bicarbonates entre le sang et le liquide céphalo-rachidien.

MM. P. Cristol et P. Monnier rappellent qu'en 1917 E. Derrien avait montré à notre Société qu'une substance dialysable existant dans le sang a dans le liquide céphalo-rachidien une concentration proportionnelle à sa concentration dans le sang, et inversement proportionnelle à la racine carrée de sa concentration isotonique. Le tout étant exprimé par la formule : $Cr = K\frac{S}{\sqrt{I}}$, K étant une constante de valeur égale à 3,6. Cette loi qui n'est qu'une extension de la loi de vitesse de diffusion des gaz de Grabam, a été vérifiée par E. Derrien et ses élèves pour de nombreuses substances.

Nous apportons aujourd'hui une nouvelle confirmation : celle des bicarbonates. D'après les calculs que l'on peut effectuer, le rapport $\frac{CO^2Cr}{CO^2S}$ est théoriquement égal à 1.

Cette valeur théorique correspond exactement à la valeur expérimentale trouvée chez les sujets rigoureusement normaux, en tenant compte des conditions de recueil du sang et du liquide céphalo-rachidien édictées par Derrien.

Le rapport hémo-rachidien des bicarbonates est troublé dans deux sortes de conditions biochimiques.

1° Lorsqu'il y a de l'acide acétylacétique dans le sang, celui-ci ne passant pas dans le liquide céphalorachidien, le rapport est inférieur à l'unité, et son abaissement est proportionnel à la teneur en acide acétylacétique du sang. Cela tient à ce que, comme l'a montré l'un de nous, le dosage de la réserve alcaline du sang est faussé dans ce cas, par décarboxylation de l'acide acétylacétique.

2° Lorsqu'il y a glycolyse dans le liquide céphalorachidien, la

glycolyse pouvant être soit d'origine microbienne, soit d'origine leucocytaire, comme cela se produit dans les diverses méningites, dans ce cas, le rapport $\frac{CO^2 Cr}{CO^2 S}$ beaucoup plus facilement déterminable que le rapport $\frac{\text{glucose } Cr}{\text{glucose } S}$, a la même signification diagnostique et pronostique que ce dernier.

MM. P. Cristol et P. Monnier sont d'ailleurs en train d'étudier d'autres causes possibles d'abaissement ou d'élévation du rapport $\frac{CO^2 Cr}{CO^2 S}$.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

SÉANCE DU VENDREDI 13 MARS 1931.

Présidence de M. FRIC, *Vice-président.*

Sur une synthèse totale du carvacrol.

MM. L. BERT et J. COUDERT communiquent ce qui suit :

On n'a réalisé jusqu'ici que des synthèses partielles du carvacrol. L'un de nous (L. BERT, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 1252) ayaut réussi à obtenir du p. cymène avec de bons rendements à partir de l'alcool isopropylique provenant du propylène (Standard Oil de New Jersey), la synthèse totale du carvacrol se trouvait par cela même effectuée, grâce aux résultats acquis par Semmler (*D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 3353).

Les auteurs ont atteint le même but en traitant par l'oxygène le magnésien du 2-bromo-*p*-cymèue. Le rendement n'est que de 4 0/0 : c'est le plus faible de ceux obtenus à ce jour dans l'application de la méthode de Bodroux (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 33).

Sur l'analyse de la fluorine.

M. P. Ch. DORIER expose ce qui suit :

Les méthodes proposées jusqu'ici pour le dosage de la fluorine sont longues, en particulier pour la détermination du fluor. Le mode opératoire suivant remédie à ces inconvénients :

1° Dosage de la silice. 1 gr. de matière est traité dans une capsule de platine par 5 cm³ de FH à 19° Bé ; on évapore à sec, reprend par 3 cm³ de FH et chasse ce dernier par chauffage au bain de sable. Le résidu privé de SiO^2 est additionné de 2 cm³ d'ammoniaque, chauffé et calciné. Perte de poids = SiO^2 daus 1 gr. de spath-fluor.

2° Dosage de F^2Ca. Le résidu du 1° est traité dans la capsule par 2 cm³ de SO^4H^2 concentré, et chauffé jusqu'à disparition de fumées blanches. Un nouveau traitement est fait pour éliminer complètement le fluor sous forme de FH. La différence de poids entre 1° et

2° multiplier par 1,3622 donne F^2Ca dans 1 gr. de fluorine. Le résidu sert à doser Fe^2O^3 et Al^2O^3 par les procédés classiques.

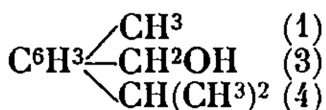
Sur une autre prise d'essai on peut doser SO^4Ca par dissolution de ce dernier dans l'eau et précipitation du Ca à l'état d'oxalate.

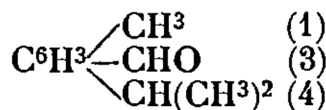
Cette méthode est simple, rapide et précise, ainsi qu'il résulte de dosages comparatifs effectués par la méthode de dosage du fluor de Frésénius sur 180 échantillons différents de fluorine.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MAI 1931.

Présidence de M. V. THOMAS, *Président.*

Sur l'alcool thymylique et l'aldéhyde thymique.





MM. L. BERT et J. MATET désirant apporter une contribution aux vues de G. Cohn sur l'influence de la position des osmophores des composés sur leur odeur, notamment chez ceux du type 1.3.4 qu'il dénomme configuration idéale, ont préparé l'alcool thymylique et l'aldéhyde thymique non encore décrits.

Ces produits s'obtiennent aisément en condensant le magnésien du 3-bromo-*p*-cymène avec 1° le trioxyméthylène, 2° les orthoformiates de méthyle et d'éthyle avec hydrolyse subséquente des acétals engendrés.

L'*alcool thymylique* constitue une huile incolore à odeur douce d'alcool *p*-cuminique. $Eb_{16} = 134°$, $d_4^0 = 0{,}9915$, $d_4^{16} = 0{,}981$, $n_D^{16} = 1{,}526$.

Son acétate est huileux, incolore, et possède une odeur de bois de cèdre. $Eb_{17} = 137°$, $d_4^0 = 1{,}010$, $d_4^{15} = 0{,}9986$, $n_D^{15} = 1{,}504$.

Sa phényluréthane forme des cristaux groupés en hérissons, fondant instantanément à 65°.

Le *thymylaldéhyde* se présente sous la forme d'un liquide incolore, à faible odeur de thymol et de cire d'abeilles. $Eb_{15} = 115\text{-}116°$, $d_4^0 = 0{,}9942$, $d_4^{16} = 0{,}981$, $n_D^{16} = 1{,}5315$. Semicarbazone en beaux cristaux incolores fondant instantanément à 183°.

La règle d'homologie des odeurs se trouve en défaut pour cet aldéhyde; celle de G. Cohn est confirmée, bien que ces composés soient faiblement odorants. Un mémoire paraîtra au *Bulletin.*

Les auteurs poursuivent ces recherches sur l'alcool thymyléthylique, et sur l'aldéhyde et l'acide thymylacétiques.

Action du pentachlorure de phosphore sur les dérivés ω-chlorallylés benzéniques.

MM. L. BERT et R. ANNEQUIN ont eu la surprise de constater que Cl^5P réagissait à chaud, en vase ouvert, sur les dérivés ω-chlorallylés $R.CH^2.CH=CHCl$ à radical benzénique, découverts par

l'un d'eux (L. Bert, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 879), conformément à l'équation :



$$R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHCl + Cl^5P = R\text{-}CH^2\text{-}CHCl\text{-}CHCl^2 + Cl^3P$$

en donnant ainsi, avec un rendement à peu près intégral, la série nouvelle du β.γ.γ-trichloropropylbenzène, dont l'étude fait l'objet d'une thèse en cours.

Sur une nouvelle méthode de synthèse de l'aldéhyde cinnamique et de ses homologues substitués sur le noyau.

Les dérivés $R.CH^2.CHCl.CHCl^2$ signalés dans la note précédente ont fourni à MM. L. Bert et R. Annequin un nouveau mode de préparation synthétique des aldéhydes de la série cinnamique. Traités en effet par les alcoolates alcalins R'ONa, ils donnent naissance aux acétals $R.CH{=}CH.CH(OR')^2$, dont l'hydrolyse par ClH dilué bouillant conduit aux aldéhydes cherchés.

Synthèse de nitriles α-éthyléniques-α-substitués.

M. D. Gauthier signale que depuis sa communication relative à l'obtention de tels nitriles par action de $SOCl^2$ sur les cyanhydrines cétoniques en présence de pyridine (Séance du 13.2.11), il a appris que M. P. Bruylants, après L. Henry, avait déjà décrit (Mémoires de l'Académie Royale de Belgique, 1917) plusieurs composés de ce genre et notamment les deux premiers nitriles cités dans cette communication qui proviennent respectivement de $\frac{CH^3}{CH^3}{>}COH\text{-}CN$ et $\frac{CH^3}{C^2H^5}{>}COH\text{-}CN$.

Il tient donc à reconnaître la priorité de ces savants à cet égard, tout en faisant remarquer qu'il obtient ces nitriles par un procédé distinct du leur et dont les rendements sont plus avantageux (L. Henry et M. P. Bruylants ont déshydradé les mêmes cyanhydrines soit par P^2O^5, soit par $SOCl^2$ seul).

Dosage volumétrique de l'étain dans ses alliages.

M. D. Gauthier effectue ce dosage en utilisant une liqueur titrée de BrO^3K pour faire passer Sn, en milieu chlorhydrique, de la forme Cl^2Sn sous laquelle il est préalablement amené, à la forme Cl^4Sn, l'opération étant faite dans une atmosphère carbonique et en présence de IK amidonné. Le terme de la réaction est marqué par la coloration bleue bien connue.

La dissolution de l'alliage étant faite par $ClH + ClO^3K$ est traitée par du fer porphyrisé qui transforme Sn^{IV} en Sn^{II} et précipite en même temps Cu, Sb, Pb que l'alliage peut contenir. Il convient de se débarrasser de ces métaux précipités par une filtration.

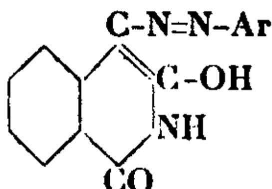
Ce procédé est rapide et fournit de bons résultats.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 17 AVRIL 1931.

Présidence de M. LOCQUIN, *président.*

MM. A. MEYER et VITTENET out préparé une série de *dérivés azoïques*, de formule générale :



en vue de les comparer avec les azoïques dérivant du γ-oxycarbostyrile.

Leurs propriétés générales, et, en particulier, leur solubilité dans les alcalis permettent de les considérer comme des ortho-oxyazoïques. Les azoïques étudiés dérivaient des amines aromatiques et de diamines (benzidine).

Les auteurs ont préparé, en outre, des matières colorantes acides et substantives, et quelques colorants correspondants du γ-oxycarbostyrile ou 4-oxy-2-quinolonc, à titre de comparaison.

En condensant l'homophtalimide avec des nitrosamines aromatiques et avec la nitrosoantipyrine, ils ont obtenu des azométhines,

Ils se proposent de généraliser ces recherches, en les étendant aux dérivés substitués à l'azote de l'homophtalimide, comme la phénylhomophtalimide et ses homologues, dont ils étudient la préparation.

M.M. A. MEYER et JEANNIN ont observé que des urines, exemptes d'acétone et d'acide acétylacétique, donnent des colorations rouges avec le nitroprussiate de sodium et la soude (réactif de Legal), lesquelles ne persistent pas en milieu acétique.

Les auteurs ont constaté que cette réaction colorée est due à la présence de dérivés conjugués de l'acide glycuronique, combinaisons qui se produisent à la suite de l'absorption de nombreux médicaments : camphre et ses dérivés, terpine, aspirine, etc. L'acide glycuronique lui-même donne cette réaction, due à la présence du groupe aldéhydique. On peut suivre ainsi l'élimination urinaire de certains médicaments d'une façon très simple, et contrôler la production d'acide glycuronique, liée, d'après Roger et Chiray, à la fonction glycogénique du foie.

Sur le conseil de M. GRIGNARD, M. LIANG a préparé, suivant la méthode indiquée par Jotsitch (*Bull.* 1905, t. **34**, p. 181 ; 1911, t. **10**, p. 1294), quelques alcools secondaires α.α'-diacétyléniques, afin d'étudier leurs propriétés. Il a obtenu jusqu'à présent :

1° $(C^3H^7C{\equiv}C)^2CHOH$; $Eb_{19} = 138°\text{-}139°$, $d_4^{20} = 0,9145$; 2° $(C^4H^9C{\equiv}C)^2$

CHOH ; Eb_{15} = 155°-156°, d_4^{19} = 0,9086 ; 3° $(C^5H^{11}C{\equiv}C)^2CHOH$; Eb_{16} = 180°-181°, d_4^{18} = 0,9028 ; 4° $(C^9H^{19})C{\equiv}C)^2CHOH$; F. = 24°-25° ; 5° $(C^6H^5C{\equiv}C)^2CHOH$; F. = 69°-70° ; 6° $[(CH^3)^2C^6H^3C{\equiv}C]^2CHOH$; F. = 88°-89°.

Avec Br^3P, il a préparé : $(C^3H^7C{\equiv}C)^2CHBr$; Eb_{21} = 126°, d_4^{18} = 1,1406 ; et avec Cl^3P : $(C^5H^{11}C{\equiv}C)^2CHCl$; Eb_{15} = 165°, d_4^{18} = 0,926,

L'hydratation des triples liaisons a été tentée sur les alcools nos 3, 5, 6, au moyen de Cl^2Hg. L'auteur a obtenu uniquement les combinaisons monochloromercuriques, et, par hydrolyse de celles-ci, une seule (n° 5) a conduit à l'alcool cétonique et acétylénique prévu : $C^6H^5.CO.CH^2.CHOH.C{\equiv}C.C^6H^5$, diphényl-1.5-pentynolone-1.3.5, F. 97°.

L'oxydation modérée de l'alcool n° 5 par CrO^3 dans l'acide acétique, à 15°, a donné la diphénéthynylcétone, F. 64°.

Ces recherches sont continuées.

MM. Grignard et Fargier ont essayé l'hydrogénation des cétones α-chlorées, sous pression réduite, dans le but d'éliminer l'halogène sans toucher à la fonction cétonique. Les essais ont porté sur deux cétones α-chlorées, l'une cyclique l'*α-chlorocyclohexanone*, l'autre à chaîne droite la *méthyl-α-chlorononylcétone*.

Les méthodes ordinaires par voie humide donnent, en effet, des produits de duplication dicétoniques à côté de la cétone déshalogénée, et l'hydrogénation par voie sèche sur le Pt, à la pression ordinaire, va jusqu'à l'hydrocarbure.

L'α-chlorocyclohexanone a été préparée par chloruration directe en présence de CO^3Ca ou mieux par la méthode à la chlorurée.

CH^3-CO-CHCl-$(CH^2)^7$-CH^3 a été obtenue par chloruration directe : Eb_{18} = 140°-142° ; n_{16}^D = 1,45467 ; d_{15} = 0,950 ; semicarbazone, F. 153-154° ; elle a été oxydée par le mélange chromique et a donné l'acide correspondant en C^{10}.

Les auteurs, par hydrogénation sur le platine, à la pression ordinaire, ont obtenu, à partir des deux cétones halogénées, un mélange d'alcool, de cétone et même d'hydrocarbure. Sous pression réduite, ils sont arrivés à éliminer le chlore sans modifier aucunement la fonction cétone, en opérant, pour l'α-chlorocyclohexanone, à 175-180°, sous 50-60 mm, ; pour la seconde cétone, à 195°, sous 50 mm.

M. R. Michelet a étudié systématiquement les aldéhydes α-alcoylcinnamiques simples, de l'aldéhyde α-méthyl- à l'ald. α-dodécylcinnamique.

Il a utilisé, en particulier, pour leur obtention la condensation du benzaldéhyde avec les aldéhydes aliphatiques, en milieu hydroalcoolique ou aqueux, en présence d'alcalis ou de bases alcalinoterreuses.

Il a employé aussi le processus suivant : Benzaldéhyde + Oenanthylate de Na (Claisen) → α-amylcinnamate d'éthyle → Ac. α-amylcinnamique → Ald. α-amylcinnamique ; et dans un autre essai a condensé selon le procédé Perkin, sous pression, le benzaldéhyde et l'anhydride heptylique et l'heptylate de Na.

L'auteur a ainsi préparé : l'ald. α-méthylcinnamique $C^6H^5CH=C(CH^3)-CHO$, $Eb_{5,5}$: 105°; $d_{20}=1{,}037$; n_D 20° = 1,6025. L'ald. α-éthylcinnamique, Eb_5 : 108°; $d_{24}=1{,}013$; n_D 20° = 1,584; odeur rosée et capucines. L'ald. α-propylcinnamique, Eb_5 : 109°,5; $d_{15}=0{,}999$; n_D 21° = 1,556, odeur fruitée et trèfle. L'ald. α isopropylcinnamique Eb_5 : 105°; $d_{22}=0{,}990$, odeur trèfle et nèfle. L'ald, α-butylcinnamique, Eb_5 : 125°; $d_{22}=0{,}977$ à odeur intéressante verte, jasminée un peu grasse. L'ald. α-amylcinnamique, Eb_5 : 137°; $d_{15}=0{,}945$. L'ald. α-hexylcinnamique, Eb_5 : 145°, note herbeuse douce. L'ald. α-octylcinnamique, Eb_5 : 165°, odeur verte et balsamique. Les ald. α-nonyl-, α-décyl- et dodécylcinnamiques, Eb_5 : 181°, 192° et 201° à faible odeur balsamique.

Il a encore étudié quelques ald. voisins à odeur intéressante, en particulier : ald. *p*-isopropyl-α-éthyl, Eb_6 : 141° à odeur de rhum; ald. *p*-isopropyl-α-amylcinnamique Eb_5 : 161°, ton herbeux; furfur-α-isopropyl-acroléine Eb_5 : 104°, odeur bois de cèdre et cacao; furfur-α-amyl-acroléine Eb_5 : 116°, note fleurie; ald. *p*-méthoxy-α-isopropyl- et *p*-méthoxy-α-hexylcinnamique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 70. — Etude sur une méthode iodo-argentimétrique directe; par MM. Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

(16.4.1931.)

Nous entendons par iodo-argentimétrie l'ensemble des méthodes de dosage direct de l'ion iode et de l'ion argent l'un par l'autre. Prise au sens large, l'iodo-argentimétrie comprend d'une part les méthodes communes à l'iode et aux autres halogènes (Mohr, Charpentier-Volhard, etc.), et les méthodes qui sont spéciales aux iodures. Au sens étroit, l'iodo-argentimétrie ne comprend que ces dernières et c'est dans l'iodo-argentimétrie au sens étroit que rentre la méthode étudiée dans ce travail.

Cette méthode consiste essentiellement à titrer une solution d'iodure par une solution argentique ou inversement, en utilisant comme indicateur le complexe amidon-iode dont la coloration bleue ne se manifeste qu'*en présence d'iodure dissous* et indique ainsi le terme de la réaction (1).

C'est Pisani [4] qui a fait connaître le premier, en 1856, un dosage basé sur ce principe. Il emploie une liqueur d'iodure d'amidon obtenue en faisant bouillir ensemble de l'eau, de l'amidon et de l'iode. La liqueur bleue obtenue est titrée avec une solution étalon d'argent. Pour cela, on laisse couler dans la solution argentique neutre, additionnée de carbonate de calcium, destiné à neutraliser

(1) Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur la sensibilité de cette réaction.

l'acide qui se forme, jusqu'à ce que le mélange prenne une très légère coloration bleue persistante.

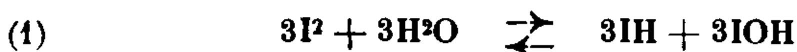
L. W. Andrews [2], en 1901, reprit l'étude de cette méthode qui d'après la technique de Pisani ne donnait que des résultats incertains. Il opère en milieu acide et en présence d'un sel ferreux destiné à réduire éventuellement l'acide iodique.

A notre avis cette méthode bien qu'utilisant une liqueur en apparence exclusivement iodée, est bien basée sur le principe énoncé plus haut car il est évident qu'après traitement à chaud de l'amidon par l'iode métalioïdique, une partie importante de l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique.

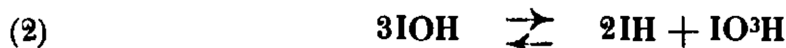
Plus récemment S. Prikladowisky et A. Apollonov [5] viennent indépendamment des auteurs précités de préconiser une microméthode appliquée par eux au dosage du chlore sanguin, où ils utilisent pour titrer l'argent en excès une solution iodo-iodurée en présence d'empois d'amidon (2).

Admettant implicitement que, dans leur méthode, les *deux* constituants de leur solution, iode et iodure, interviennent dans le dosage pour donner de l'iodure d'argent, ils proposent une théorie que l'on peut exposer de la façon suivante.

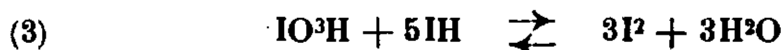
L'iode n'agirait pas directement mais après transformation en acide iodhydrique par réaction sur l'eau suivant les équations ci-dessous :



(1) $$3I^2 + 3H^2O \rightleftarrows 3IH + 3IOH$$



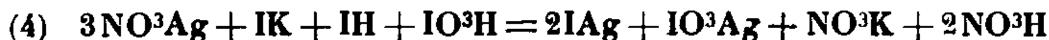
(2) $$3IOH \rightleftarrows 2IH + IO^3H$$



(3) $$IO^3H + 5IH \rightleftarrows 3I^2 + 3H^2O$$

Tout se passerait, dans la réaction du nitrate d'argent sur la liqueur iodo-iodurée, comme si l'argent agissait sur un mélange d'iodure, d'acide iodhydrique et d'acide iodique.

Elle devrait alors s'écrire, d'après eux :



(4) $$3NO^3Ag + IK + IH + IO^3H = 2IAg + IO^3Ag + NO^3K + 2NO^3H$$

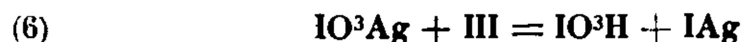
l'iodate d'argent formé fait ensuite double décomposition avec une nouvelle molécule d'iodure.

Mais on peut faire remarquer déjà que, en admettant les trois premières équations, dans l'équation (1) l'iodure amené par la liqueur titrée est inutile puisque l'équation (2) met déjà à notre disposition 2IH pour 1IO³H. On doit donc écrire :



(5) $$3NO^3Ag + 2IH + IO^3H = 2IAg + IO^3Ag + 3NO^3H$$

De plus, l'équation (1) fournit 3IH provenant de l'action de l'iode sur l'eau, IOH ayant été utilisé sous forme de IO³H et IH selon (2). L'iodate d'argent doit donc passer à l'état d'iodure d'argent et d'acide iodique en utilisant 1IH sur 3IH disponibles.



(6) $$IO^3Ag + IH = IO^3H + IAg$$

(2) Notons que Pisani [4] avait lui-même indiqué la possibilité de doser les chlorures à l'aide de sa méthode, en opérant « par reste »

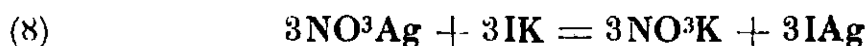
Les deux molécules d'IH, non utilisées pour la double décomposition, se trouvant en présence de 1 molécule d'acide iodique donné par l'équation (6) devraient être réduites en libérant de l'iode et laissant substituer les 3/5 de l'acide iodique, puisqu'il faut 5IH pour réduire $1IO^3H$ selon l'équation (3). Mais, à ce moment, malgré l'apparition d'iode libre, le virage ne devrait pas se faire, car, pour que la coloration bleue apparaisse, il faut de l'iodure et celui-ci a été détruit par l'acide iodique dont il reste encore un excès. Il faut donc que, par apport, en milieu acide, de 3 molécules d'iodure, le reste de l'acide iodique soit détruit avant qu'un léger excès d'iodure permette à la coloration bleue du complexe amidon-iode de se manifester.

L'équation au moment où le virage apparaît devrait alors s'écrire :



$$(7) \quad IO^3H + 2IH + 3IK + 3NO^3H = 3I^2 + 3NO^3K + 3H^2O$$

On voit donc que, au moment du virage, l'iode qui était libre dans la réaction (1) se trouverait *intégralement libéré* à nouveau dans la réaction (7). Il y a bien eu formation de 3IAg (réactions 5 et 6), mais cette formation exigerait l'apport de 3 molécules d'iodure, comme le montre l'équation (7), ce qui revient en somme à l'équation classique entre le nitrate d'argent et un halogénure soluble.



$$(8) \quad 3NO^3Ag + 3IK = 3NO^3K + 3IAg$$

Autrement dit, tout devrait se passer comme si l'*iode* de la liqueur iodo-iodurée *n'intervenait pas pour donner de l'iodure d'argent.*

Ces considérations théoriques en contradiction avec les faits avancés par les auteurs nous ont amené à étudier de plus près cette méthode iodo-argentimétrique.

Voici les divers points que nous avons successivement examinés :

1° Lorsqu'on fait réagir, en milieu acide et amidonné, une solution d'un sel d'argent et une solution iodo-iodurée, l'iode entre-t-il en réaction et, si oui, dans quelle mesure ?

2° Par quel mécanisme l'iode intervient-il?

3° Pourquoi alors notre critique théorique n'est-elle pas entièrement justifiée ?

1° *Dans l'action, en milieu acide, d'un sel d'argent sur une solution iodo-iodurée en présence d'amidon, l'iode métalloïdique intervient-il dans la réaction?*

Il faut considérer deux éventualités. I. On verse la solution argentique dans la solution iodo-iodurée jusqu'à décoloration de l'amidon. II. On verse la solution iodo-iodurée dans la solution argentique jusqu'à coloration de l'amidon.

1er cas : la solution argentique est versée dans la solution iodo-iodurée.

Dans ce cas, on constate que le volume de solution argentique nécessaire pour amener la décoloration est dans une assez large mesure indépendante de la teneur en iode et ne dépend que de la

concentration en iodure de la solution titrante, à condition, naturellement, qu'il n'y ait pas un trop grand excès d'iode.

Nos expériences ont porté sur des solutions de nitrate d'argent que nous avons fait réagir en milieu nitrique sur des solutions iodo-iodurées soit décinormales, soit centinormales, et dans ce dernier cas nous avons également opéré avec des solutions de sulfate d'argent en milieu sulfurique pour éliminer le rôle oxydant possible de l'acide nitrique.

Expérience n° 1 :

Chaque expérience était constituée par :

Sol. *centinormale* de IK	2cc,00
Iodure dissous dans la solution..	*variable*
Sol. d'amidon sol. à 1 0/0.......	1 cc.
Acide sulfurique à 20 0/0 en vol.	0cc,1

Iode métalloïdique introduit, exprimé en cc. d'iode 0,01 *n*	Volume, en cc., de la sol. de sulfate d'Ag (Volume théorique à utiliser = 1cc,93)
1,650	1,91
0,165	1,93-1,94
0,016	1,93

Remarque. Des expériences exactement parallèles avec du nitrate d'Ag en milieu nitrique ont donné les mêmes résultats.

Expérience n° 2 :

Sol. *décinormale* de IK..........	5cc,00
Iode dissous dans la solution....	*variable*
sol. d'amidon sol. à 1 0/0.......	2 cc.
Acide nitrique (D = 1,33)........	0cc,2

Iode métalloïdique introduit, exprimé en cc. d'iode 0,1 *n*	Volumes, en cc., de la sol. de nitrate d'Ag (Volume thérique 5,07)
1,12	8,20
2,06	6,10
0,82	5,55
0,412	5,19
0,206	5,15
0,041	5,07
0,004	5,07

Conclusions. — On voit que dans nos expériences, l'iode n'intervient d'une façon importante que lorsqu'il est en quantité comparable (en molécules) à celle de l'iodure, pour des quantités dix fois plus faibles, son influence est nulle en solution centinormaie et peu marquée pour les solutions décinormales.

2e cas : la solution iodo-iodurée est versée dans la solution argentique.

Dans ce cas, les conclusions précédentes ne sont plus valables. Le volume de la solution iodo-iodurée nécessaire pour provoquer l'apparition de la coloration bleue dépend, en plus de la concentra-

tion en iodure, de celle de l'iode et du temps employé pour ajouter la solution. Le volume utilisé est d'autant plus petit, toutes choses égales d'ailleurs, que la concentration en iode est plus marquée et la durée d'affusion plus prolongée.

Expérience n° 3 :

Sol. *centinormale* de sufate d'Ag...	$2^{cc},00$
Acide sulfurique à 20 0/0 en vol....	$0^{cc},1$
Empois d'amidon	1 cc.

Dans une série d'expériences constituées comme ci-dessus, on verse, en s'efforçant de donner à chacune d'elles une même durée, une solution centinormale d'iodure qui, dans chaque cas, contient une dose différente d'iode métalloïdique.

Iode métalloïdique (exprimé en cc. de sol. 0,01) contenu dans 1 cc. de sol. 0,01 de IK	Solution (en cc.) de IK 0,01 *n* (théorie = 2,07)	
0,825	1,65	1,67
0,082	1,94	1,97
0,017	2,05	2,02 *
0,008	2,13	2,10**

Remarque. Si l'on remplace le sulfate d'argent par l'azotate et l'acide sulfurique par l'acide nitrique, de façon à reproduire les conditions de S. Prikladowsky et A. Apollonov, les résultats restent exactement les mêmes, ce qui montre que l'acide nitrique ne joue aucun rôle dans la réaction.

Nous avons examiné l'influence de la vitesse d'affusion soit en milieu sulfurique, soit en milieu nitrique.

Expérience n° 4 :

Sol. *centinormale* de sulfate d'Ag..	$10^{cc},0$
Sol. d'amidon 1 0/0................	3 cc.
Acide sulfurique 20 0/0 en vol.	$0^{cc},5$

Dans une série d'expériences, on y verse, dans chaque cas, une solution centinormale à la fois en IK et en iode métalloïdique.

Chaque essai est caractérisé pour une durée d'affusion déterminée.

Durée d'affusion	Sol. { IK 0,01 *n* ; I 0,01 *n* } en cc. ***
40 à 45 sec.	8,25
1 min. 30 sec.	7,35
20 minutes	6,20

(*) Virage difficile.

(**) Virage très difficile.

(***) Dans le cas où IK réagirait seul, le chiffre théorique serait 10 cc. Dans celui où, de plus, *tout l'iode métalloïdique* passerait à l'état d'iodure d'argent, on aurait 5 cc. et enfin dans le cas où comme nous l'établissons plus loin, l'iode métalloïdique ne donnerait que les 5/6 de la théorie, on aurait $5^{cc},47$.

Expérience n° 5 :

Sol. *centinormale* de nitrate d'Ag..	2cc,00
Sol. d'amidon sol. à 1 0/0.........	0cc,5
Acide azotique 40° B..............	0cc,2
Eau.............................	3-4 cc.

On opère comme dans l'expérience n° 5.

Durée d'affusion	Sol. { IK 0,01 n / I 0,01 n } en cc.
0 min. 30 sec.	1,81
2 minutes	1,70
20 minutes	1,52

Ces expériences montrent que, dans les conditions ci-dessus, une partie de l'iode entre en réaction et que cette partie est variable très nettement avec la concentration en iode et avec la vitesse d'affusion.

Si de plus on observe attentivement ce qui se passe au cours du dosage, on remarque que au début la solution iodo-iodurée tombant dans un excès de sel d'argent se décolore immédiatement en donnant lieu à un louche de plus en plus marqué de couleur jaunâtre évidemment constitué par de l'iodure d'argent colloïdal ; dans cette première phase, on ne peut déceler d'iode libre, puis en continuant les affusions, assez brusquement la liqueur devient brun rougeâtre par suite de la présence d'iode libre que l'on peut facilement reconnaître par extraction au chloroforme ; *malgré cette présence*, l'amidon ne se colore pas, montrant ainsi qu'il n'y a pas d'iodure libre ; enfin à un moment donné le virage se produit et reste pratiquement stable (5 à 6 min.).

2° *Par quel mécanisme l'iode intervient-il dans la réaction ci-dessus ?*

L'action de l'iode métalloïdique sur une solution aqueuse de nitrate d'argent a déjà été étudiée par Senderens [7].

Cet auteur a montré que l'iode est transformé partie en acide iodhydrique bloqué sous forme d'iodure d'argent et partie en acide iodique selon la réaction suivante :



$$3I^2 + 3H^2O = IO^3H + 5IH$$

Comme nous utilisons une solution contenant *à la fois* de l'iodure de potassium et de l'iode (qui, dans ce cas, est uni de façon plus ou moins lâche à IK pour donner des ions I^{3-}) il nous a semblé nécessaire de vérifier si l'équation de Senderens s'applique également dans ce cas particulier.

Nous établissons dans les expériences ci-dessous que :

1° Sur 6 atomes d'iode introduit dans une solution argentique, on n'en retrouve que 5 sous forme d'iodure d'argent ;

(*) *Théorie.* Dans le cas où seul, l'iodure réagit 2,00. Dans celui où l'iode métalloïdique réagit également 1,00. Enfin dans le cas où seulement les 5/6 de l'iode métalloïdique réagissent 1,09.

2° Le liquide séparé de l'iodure d'argent contient de l'acide iodique dont l'iode représente bien le sixième de l'iode total introduit dans l'expérience.

I) *Sur 6 atomes d'iode métalloïdique réagissant sur une solution aqueuse de nitrate d'argent de façon à ce que l'argent soit exactement précipité, il n'y en a seulement que 5 transformés en iodure d'argent.*

Expérience n° 6. Partant de 20 cc. d'une solution décinormale de nitrate d'argent, nous cherchons par le calcul quel volume d'une certaine solution iodo-iodurée de titre connu en iode et iodure est nécessaire, *dans notre hypothèse*, pour précipiter à l'état d'iodure exactement tout l'argent de ces 20 cc.

10 cc. de notre solution iodo-iodurée correspondent à 12cc,2, d'iodure décinormal et 10cc,0 d'iode décinormal.

Si l'iode métalloïdique n'intervient que pour les 5/6 de son poids (soit 8cc,34 au lieu de 10cc,0 d'iode décinormal), les 10 cc. de notre solution iodo-iodurée ne pourront douc précipiter que 12cc,2 + 8cc,34, soit 20cc,54, de notre solution décinormale d'argent. Pour 20cc,0 de solution de nitrate d'argent décinormal, il faudra prendre *dans notre hypothèse* un volume de solution iodo-iodurée donné par le rapport $\frac{20,00}{20,54} \times 10 = 9^{cc},8$.

L'expérience montre que pour avoir une précipitation exacte de 20 cc. de la solution décinormale d'argent, il faut employer 9cc,7 de notre solution.

Après 24 h. de repos dans un flacon bouché à l'émeri, le liquide surnageant ne contient qu'une quantité d'iode métalloïdique représentant 0cc,07 environ d'iode décinormal. Il ne contient ni iodure ni argent.

Le précipité ne contient pas d'iodate. Il ne peut donc être constitué que d'iodure d'argent.

II) *Le liquide surnageant contient de l'acide iodique.*

En effet, il donne, tout comme une solution d'iodate de potassium à une concentration voisine de celle que nous supposons dans notre liquide, soit 2 0/00 environ, un précipité blanc par addition de nitrate d'argent, précipité soluble à chaud dans l'acide azotique dilué de son volume d'eau et se reformant par refroidissement. Il donne également un précipité blanc par addition d'une solution de sulfate mercurique, tandis que le chlorure mercurique ne produit rien. Le chlorure de baryum ne donne rien mais à cause de la trop grande dilution comme le montre la solution témoin ; si l'on réduit 10 cc. à 2 cc. environ, on obtient le précipité blanc cristallin caractéristique d'iodate de baryum.

De plus la quantité d'iodate contenue dans le liquide, que l'on peut déterminer d'après l'iode libéré en présence d'iodure correspond bien à la quantité d'iode qui doit y subsister et ce chiffre est confirmé par le dosage de l'iodure résultant de la réduction de l'iodate.

En effet, l'iode libéré après addition d'iodure est de 9cc,18 d'iode décinormal dont le 1/6 est 1cc,53.

D'autre part, après réduction par un courant de gaz sulfureux,

on dose l'iodure formé par la méthode Charpentier-Volhardt, on trouve $1^{cc},52$ (sol. décinormale).

Or sur les $9^{cc},7$ d'iode décinormal introduit, les 5/6 ont été consommés sous forme d'iodure d'argent soit $8^{cc},1$, il doit donc en subsister 9,7 — 8,1 = $1^{cc},6$ dont nous avons retrouvé 0,07 sous forme d'iode libre. — Le reste, qui est sous forme d'iodate, doit correspondre en effet à $1^{cc},53$ d'iode.

Dans la réaction d'une solution iodo-iodurée sur le nitrate d'argent en milieu aqueux, il y a donc bien formation, aux dépens de l'iode, d'iodure d'argent et d'acide iodique suivant l'équation donnée plus haut.

3° Pourquoi notre critique théorique n'est-elle pas entièrement justifiée?

Comme nous venons de le montrer, lorsqu'on verse une solution contenant à côté de l'iodure de l'iode métalloïdique dans une solution de nitrate d'argent, un sixième de l'iode métalloïdique qui disparaît passe à l'état d'acide iodique (les 5 autres sixièmes donnant de l'iodure d'argent). Si l'on continue l'affusion de la liqueur iodo-iodurée, la coloration bleue de l'amidon ne se produit pas à ce moment *bien que tout l'argent ait été précipité* et que le milieu, comme l'expérience le révèle, contienne de l'iode (2). C'est en effet que l'iodure introduit par la liqueur, et indispensable pour faire apparaître la coloration bleue, est aussitôt décomposé par l'acide iodique. Il semble donc que, avant que le virage ne se produise, il faille ajouter une quantité d'iodure suffisante pour détruire tout l'acide iodique, amenant ainsi la régénération d'une quantité d'iode métalloïdique exactement équivalente à celle qui disparut d'abord sous forme d'iodure d'argent et d'acide iodique, c'est-à-dire que tout devrait se passer comme si l'iode métalloïdique n'intervenait pas dans la réaction. Or *l'expérience prouve qu'il n'en n'est rien* (Cf. Expériences 3, 4 et 5). La quantité de liqueur iodo-iodurée consommée par la liqueur argentique au moment du virage à l'amidon est toujours inférieure au volume calculé en supposant que seul l'iodure réagit, montrant ainsi qu'il y a consommation d'iode métalloïdique — ce qui donne tort à nos déductions théoriques.

Il faut donc admettre que le virage puisse se produire *avant que tout l'iode n'ait été régénéré* et par conséquent *avant que la décomposition de l'acide iodique ne soit complète.* Comme il paraît démontré que la coloration bleue du complexe iode-amidon n'apparaît qu'en présence d'iodure, on est amené à conclure que, dans certaines conditions, même en milieu acide, l'acide iodhydrique et l'acide iodique peuvent coexister dans une même solution sans réagir ou en ne réagissant qu'avec une vitesse pratiquement nulle.

Ce sont ces déductions que nous avons soumises au contrôle de l'expérience.

Expérience n° 7. — Nous avons utilisé des solutions diluées

(2) Il est à remarquer que cet iode apparaît même si à la place d'une solution iodo-iodurée, on emploie une solution simplement iodurée.

d'iodate de l'ordre de $m/100$ ce qui correspond comme ordre de grandeur à la concentration en IO^3H de nos expériences en milieu décinormal (par ex. Expérience n° 6), de sorte que dans un milieu centinormal, la concentration en iodate est de l'ordre de $m/1000$. Nous avons examiné ce qui se passait en présence d'amidon lorsqu'en milieu acide on ajoutait à une telle solution des quantités d'iodure insuffisantes pour amener la décomposition totale de l'acide iodique.

La solution d'iodate employée contenant 2gr,07 IO^3K p. 1000 cc., 1 cc. de cette solution représentant 0cc,965. Iode 0,01 *n* (sous forme d'acide iodique). Pour décomposer totalement par l'acide iodhydrique 1 cc. de cette solution, il faut lui ajouter en milieu acide 4cc,82 de IK 0,01 *n* ce qui libère 0,965 + 4,825 soit 5cc,79 d'iode centinormal.

Nous constituons des expériences sur le type ci-dessous :

Solution d'iodate à 2gr,07 p. 1000...	1 cc.
Eau	10
Acide sulfurique à 20 p. 100 en vol.	0cc,3
Solution d'IK 0,01 *n*................	4cc,0
Solution d'amidon sol. à 1 p. 100...	2 cc.

La quantité d'iodure introduit (4cc,0 au lieu de 4cc,82) est donc insuffisante pour décomposer la totalité de l'iodate. Si le mélange est fait dans l'ordre ci-dessus en ajoutant l'amidon aussi rapidement que possible après l'addition d'iodure, il se produit une coloration d'un bleu foncé stable d'une façon pratiquement indéfinie, indiquant ainsi la persistance, au sein du liquide, d'une certaine quantité d'iodure.

La même expérience réalisée avec 1 cc. d'iodure 0,01 *n* (au lieu de 4 cc.) ne donne lieu avec l'amidon qu'à une coloration faible indiquant que l'iodure a été utilisé presque intégralement, mais si, toujours en utilisant 1 cc. de solution de IK, on ajoute l'*amidon avant l'iodure* (reproduisant ainsi des conditions comparables au dosage), on obtient une coloration d'abord très foncée qui, en une à deux minutes, s'atténue mais reste ensuite stable très longtemps en présentant une teinte 4 à 6 fois plus marquée que celle obtenue dans le cas où le cc. de solution de IK avait été ajouté avant l'amidon.

Nous avons cherché à préciser au bout de combien de temps à peu près l'iodure avait totalement disparu, en utilisant le même schéma d'expérience et 2 cc. de IK $n/100$. Dans le cas où l'amidon n'est ajouté qu'au moment où l'on veut contrôler la présence d'iodure, il y a encore au bout de 10 minutes une trace d'iodure, mais il a complètement disparu au bout d'une demi-heure. Si l'amidon est ajouté au début avant l'iodure, la coloration est encore très forte au bout de 10 min. et encore très nette au bout d'une heure.

Pour confirmer ces faits par des chiffres nous avons titré, dans les conditions ci-dessus, après addition de 4 cc. d'iodure, l'iode libéré en fonction du temps, sans addition d'amidon. — Pour cela, au bout du temps *t* nous prélevions une portion aliquote de notre

expérience et nous la versions dans un excès de solution centinormale d'acide arsénieux additionnée d'une solution saturée de carbonate acide de sodium et nous déterminions par l'iode centinormal l'acide arsénieux en excès.

Voici nos résultats, la quantité théorique étant 4^{cc},78 :

Temps	0 *	10 min.	4 h.	18 h.
I 0,01 *n* libéré.....	4^{cc},40	4^{cc},40	4^{cc},47	4^{cc},72

La réaction très rapide au début se ralentit brusquement et ne devient pratiquement totale qu'au bout de 24 heures.

Ces résultats trouvent en partie leur explication dans les recherches d'Abel et F. Stadler [1] qui ont étudié la cinétique de cette réaction. Ces auteurs ont montré que si, en solution concentrée, la réaction est pentamoléculaire, il n'en est plus de même en solution très diluée. Dans ce cas la vitesse se ralentit considérablement au point de devenir proportionnelle plutôt à la première qu'à la seconde puissance de la concentration. D'autre part P. Putzeys [6] a étudié également cette réaction, mais au point de vue pratique du dosage de l'acide iodique. Il a établi que pour avoir une réaction totale dans un délai raisonnable (8 min.), il fallait que le produit de la concentration de l'iodure par l'acide, dans certaines limites, ne tombe pas au-dessous d'une valeur déterminée; si les dilutions sont trop marquées, la réaction devient beaucoup trop lente pour être pratiquement utilisée.

Conclusion. — Lorsqu'on fait réagir sur l'acide iodique une solution d'iodure, en milieu acide, mais en quantité insuffisante pour le réduire totalement, la réaction très rapide au début ne s'effectue ensuite qu'avec une extrême lenteur, surtout si l'on opère en présence d'amidon comme si le complexe amidon-iode retenait de l'iodure. On conçoit ainsi que la coloration bleue puisse apparaître d'une façon pratiquement stable bien qu'il subsiste encore de l'acide iodique dans la solution, mais que le moment de ce virage soit variable avec les conditions expérimentales et en particulier, comme nous l'avons montré, avec la vitesse d'affusion de la solution iodo-iodurée dans la solution argentique.

On comprend également pourquoi les résultats deviennent réguliers (dans les limites que nous avons précisées) dans l'opération inverse, si l'on verse l'argent dans la solution iodo-iodurée. L'argent n'existe jamais en grand excès en présence de l'iode et de l'iodure, il n'y a donc pratiquement pas formation d'acide iodique susceptible de perturber le virage. La décoloration s'opère par soustraction d'iodure au complexe amidon-iodo-ioduré, comme d'ailleurs il est facile de s'en rendre compte, en faisant réapparaître la coloration bleue par addition d'une trace d'iodure.

Conditions à réaliser pour obtenir un dosage exact.

Il résulte des faits exposés et discutés ci-dessus que l'iodo-argentimétrie par emploi de l'iode et de l'amidon comme indicateur

(*) 1 minute environ.

conduit à des résultats exacts à condition de s'astreindre à verser la solution argentique dans la solution d'iodure, et en introduisant dans celle-ci la quantité minimum d'iode nécessaire au virage.

Pour des quantités de l'ordre de 2 à 5 cc. de solution centinormale nous conseillons les proportions suivantes :

Solution iodurée..........................	5 cc.
Sol. d'amidon sol. à 1 p 100 (3)............	2 cc.
Acide nitrique (D = 1,33)..................	$0^{cc},2$ à $0^{cc},3$
ou bien : acide sulfurique à 20 p. 100 en vol.	$0^{cc},2$ à $0^{cc},3$
Sol. d'iode à 1 p. 100 dans l'alcool absolu.	1 goutte (4)

On y verse en ajoutant la solution argentique jusqu'à passage du bleu au jaune verdâtre pâle. Le virage, comme nous le disions plus haut, a lieu à $0^{cc},01$ près de solution argentique centinormale (5).

La méthode peut être également utilisée avec des solutions décinormales. Les résultats sont aussi exacts. On emploiera alors deux gouttes de la solution alcoolique d'iode.

La sensibilité de cette méthode résulte de ce fait que le mélange incolore d'empois d'amidon constitue un réactif d'une sensibilité exquise pour les ions I^- comme le montre l'expérience ci-dessous.

On prépare un mélange constitué par :

Empois d'amidon...............	2 cc.
Acide sulfurique à 20 0/0 en vol.	$0^{cc},2$
Sol. alcoolique d'iode à 1 0/0....	1 goutte
Eau.........................	5 cc.

et l'on cherche la quantité minimum d'iodure à ajouter pour voir apparaître la coloration bleue, par comparaison avec un témoin. Il suffit pour cela d'ajouter $0^{cc},1$ de IK *n*/10.000 soit en ion I $0^{mg},000127$ (en g. 1.27×10^{-7}).

F. Mylius [3] qui a établi dès 1887 le rôle indispensable de l'iodure insiste déjà sur la sensibilité de la réaction. D'après cet auteur, il suffit que la concentration moléculaire en iodure atteigne 10^{-6} par litre, ce qui représente 10^{-8} pour 10 cc., donc une concentration environ 10 fois plus faible que celle que nous avons trouvée, probablement par suite de conditions expérimentales différentes.

Malheureusement, ce procédé ne peut s'appliquer à la recherche de traces d'iode en présence de Cl, et encore moins de Br, car l'ion Cl et mieux encore l'ion Br peuvent se substituer à l'ion I^- pour amener la coloration bleue. En fait la différence de sensibilité est considérable, car pour obtenir dans les conditions précédentes le

(3) On peut utiliser aussi un empois d'amidon tel que celui de Cany (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 1930, t. **11**, p. 341), mais conservé sous toluène et non par addition d'un sel de mercure qui gêne le dosage.

(4) Dans l'alcool absolu, la formation d'acide iodhydrique est très lente. Le tube effilé que nous utilisions donnait 70 gouttes pour 1 cc La goutte correspondait à $0^{cc},06$ environ I *n*/100.

(5) Nous avons publié une application de cette méthode au dosage de l'iodure de potassium dans la teinture d'iode iodurée dans *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1931, t. **13**, p. 478.

même effet que $0^{cc},1$ de solution de IK $n/10.000$ il faut utiliser $0^{cc},1$ de solution de ClNa à 10 p. 100 (soit environ 100.000 fois plus). Mais un autre obstacle provient du fait que le mélange ci-dessus n'est jamais rigoureusement incolore et de plus bleuit spontanément en 10 min. à peine par suite de la transformation d'une partie de l'iode métalloïdique en iodure.

Application au dosage argentimétrique direct de l'ion iode en présence de l'ion chlore.

Malgré les obstacles signalés ci-dessus il est possible de doser par cette méthode directement d'une façon correcte une solution d'iodure en présence des chlorures dans les conditions décrites précédemment, pourvu que la concentration en chlorure ne dépasse pas un taux déterminé par rapport à l'iodure. On utilise alors l'artifice suivant : on ajoute au mélange (contenant les deux halogénures en milieu acide et contenant l'empois amidon) la solution de nitrale d'argent titré jusqu'à disparition complète de la coloration bleue, disparition qui est un peu moins nette qu'en l'absence de chlorure. On est amené ainsi à mettre un très léger excès d'argent — de l'ordre de quelques dixièmes de cc. On ramène alors la teinte bleue à l'aide d'une solution d'iodure de même titre que la solution argentique utilisée. Ce virage en retour est très net.

L'expérience nous a montré que pour avoir des résultats corrects il faut que la concentration, en molécules, du chlorure ne dépasse pas celle de l'iodure, cette limite est valable aussi bien avec une concentration décinormale qu'avec une centinormale.

Par contre, cette méthode n'est pas applicable en présence des bromures.

Résumé et Conclusion.

Le dosage réciproque de l'argent et d'une solution *iodo-iodurée* en milieu acide en présence d'empois d'amidon conduit à des résultats différents selon le mode opératoire.

1° *En versant la solution iodo-iodurée dans la solution argentique*, les résultats varient, pour une teneur constante en iodure, selon la concentration en iode et la vitesse d'affusion de la solution, mais les chiffres obtenus sont toujours *intermédiaires* entre ceux qu'on peut calculer en supposant que seul l'iodure intervienne et ceux obtenus en admettant une intervention *simultanée* de l'iode et de l'iodure. En étudiant le mécanisme de la réaction, nous avons pu élucider les causes de cette particularité.

2° *En versant la solution d'argent dans la solution iodo-iodurée*, seul l'iodure intervient, à condition que la concentration en iode ne dépasse pas certaines limites.

Il résulte de ces expériences qu'il est possible de doser directement avec exactitude une solution d'iodure à l'aide d'une solution argentique, en utilisant comme indicateur l'amidon additionné d'une petite quantité d'iodure. Le virage, dû à la soustraction de l'iodure alcalin indispensable à la coloration bleue du complexe iode-amidon, est très net et très sensible. Aussi la méthode est facilement applicable à des déterminations micro-analytiques.

De plus, avec une légère modification, cette méthode peut être

utilisée *même en présence de chlorure* si la concentration, en molécule, de ce dernier, ne dépasse pas celle de l'iodure.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie biologique.)
Professeur H. Hérissey.

BIBLIOGRAPHIE.

1. ABEL (E.) et STADLER (F.). Revision der Kinetik der HIO_3–HI. Reacktion *Ztsch. f. physikal Chem.*, 1922, t. **122**, p. 49-80 et 1928, t. **136**, p. 186-194.
2. ANDREWS (L. W.). A new volumetric Metbod for the Determination of Silver. *Am. Chem. J.*, 1900, t. **24**, p. 256.
3. MYLIUS (F.). Uber der blaue Iodstärke *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, 1887, t. **20**, p. 688.
4. PISANI (F.). Note sur l'action de l'iodure d'amidon sur différents sels *C. R. Ac. Sc.*, 1856, t. **43**, p. 1118 et : Sur un nouveau moyen de doser l'argent par voie humide au moyen d'iodure d'amidon, *An. des Mines*, 1856, t. **10**, p. 83.
5. PRIKLADOWISKY (S.) et APOLLONOW (A.). Iodometrische Mikromethode zur Bestimmung der Chloride, *Bioch. Ztsch.*, 1928, t. **200**, p. 135.
6. PUTZEYS (P.). La réaction entre les acides iodique et iodhydrique en solutions très diluées et le titrage de l'iode ainsi libéré par l'hyposulfite, *Ann. Soc. scientif. Bruxelles*, 1927, t. **47**, p. 159-172.
7. SENDERENS (J. B.). Action de quelques métalloïdes sur les azotates d'argent et de cuivre en dissolution, *C. R. Ac. Sc.*, 1887, t. **104**, p. 175.

N° 71. — Le bleu de molybdène; par Ch. R. ZINZADZÉ.

(18.4.1931.)

Les oxydes de molybdène sont différemment colorés; c'est ainsi que, par réduction, les combinaisons du tri-oxyde de molybdène (MoO^3) se colorent en bleu, puis en jaune. La combinaison colorée en bleu qu'on appelle bleu de molybdène a été découverte par Buchholtz (5); Berzélius (4) ensuite l'a isolée et lui a attribué la formule $MoO^2.4MoO^3.6H^2O$. Les travaux qui suivirent cherchèrent à démontrer qu'il y avait plusieurs sortes de bleus de molybdène de compositions différentes. Mais en général, la plupart des expérimentateurs ont confirmé l'hypothèse de Berzélius. Toutefois, la question n'est pas encore définitivement résolue. Si la formule brute est indiquée dans plusieurs travaux (2, 3, 4, 9), la constitution n'est pas encore élucidée suffisamment.

Nous ne répéterons pas ici les faits qui sont rappelés dans les travaux mentionnés de Guichard (3) et Duclaux (2). Notre but est simplement de fixer l'attention sur une méthode de préparation du bleu de molybdène pur (que nous avons employé pour le dosage des acides phosphorique, arsénique et silicique). D'autre part, nous voulons signaler quelques phénomènes qui ne semblent pas avoir attiré l'attention des auteurs précédents.

Comme nous l'avons dit, on croit à l'existence de différents biens de molybdène, mais les divers auteurs qui ont étudié la question ne sont pas d'accord à ce sujet. A mon avis ce désaccord provient de ce que les auteurs ont étudié le bleu de molybdène mélangé avec MoO^3 ou MoO^2 et que certains d'entre eux n'ont pas tenu compte du point le plus important de la question, de la force réductrice des différents corps.

On sait que ces corps possèdent un pouvoir réducteur variable qui dépend de l'état de pulvérisation, de la température du milieu, de la concentration, etc. Donc, si l'on veut évaluer le pouvoir réducteur d'une substance, il faut tenir compte des conditions mentionnées. C'est pourquoi il faut étudier et déterminer les produits finaux de la réaction et non les produits que l'on obtient au bout d'un temps déterminé. Si l'on envisage la question de cette façon, on doit admettre qu'il n'y a pas de différence entre les divers agents réducteurs et que le bleu de molybdène a une composition constante (à moins qu'il n'y ait des réactions secondaires). Il faut donc pouvoir doser le produit final de la réaction. Pour cela, dans la méthode suivante, nous avons employé le titrage avec MnO^4K.

Pour obtenir le bleu de molybdène pur, qui se comporte comme un colloïde, il faut éliminer les impuretés ainsi que les agents réducteurs car les propriétés des solutions colloïdales subissent des variations souvent importantes sous l'influence de quantités d'impuretés même assez faibles; il fallait d'abord étudier les conditions dans lesquelles on obtient le bleu de molybdène absolument pur. La question de savoir si le bleu de molybdène donne une solution vraie ou colloïdale a été traitée dans quelques travaux. On a admis d'abord que cette combinaison ne formait que des solutions colloïdales. Puis, G. Marchetti (8) obtient du bleu de molybdène à l'état cristallin (1).

Cependant plus tard, Biltz (6) examina cette combinaison et la trouva de nature colloïdale. Dumanski (7) réussit à élucider la cause de la contradiction entre ces deux auteurs. Il montra qu'une solution de bleu de molybdène pur formait une vraie solution, mais qu'il suffisait d'ajouter $ClNH^4$, Cl^2Ba ou autres sels pour amener les molécules à un groupement plus grand et les faire passer à l'état colloïdal. Biltz a aussi montré que son bleu de molybdène obtenu par dialyse est très sensible aux impuretés.

Pour réaliser une solution stable de bleu de molybdène (exempte de toute impureté), il faut partir d'un tri-oxyde de molybdène et le réduire dans des conditions déterminées. On pourrait obtenir le même effet en oxydant les oxydes inférieurs de molybdène, mais cette méthode coûte plus cher et est plus difficile à réaliser que celle par réduction.

Il faut ensuite obtenir un produit de composition $MoO^4.4MoO^3$ c'est-à-dire amener la réaction dans un intervalle déterminé et bien limité. Des travaux antérieurs ont montré que la réduction s'opérait mieux en solution acide et que, pour obtenir un bleu de

(1) Cristallin : dans le sens qu'on lui attribuait autrefois, c'est-à-dire non colloïdal.

molybdène stable, il faut préférer l'acide sulfurique car l'acide azotique agit comme oxydant et l'acide chlorhydrique donne un bleu de molybdène peu stable.

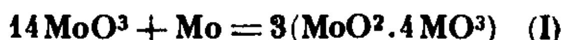
On peut partir aussi des molybdates de NH^4, K, Na, etc. Mais la préparation d'un bleu de molybdène tout à fait pur, à l'aide de ces produits est très difficile et la dialyse demande plusieurs jours. C'est pourquoi j'ai choisi comme matière première le MoO^3 pur.

La considération suivante détermina le choix du réducteur.

La réduction peut être faite à l'aide de corps minéraux : étain, chlorure stanneux, cuivre, molybdène, hydrogène sulfuré, acide sulfureux, etc., ou de substances organiques, quinhydrone, sucre, etc. L'emploi de ces différents réducteurs m'a conduit à choisir la poudre de molybdène qui, n'introduisant aucun corps étranger dans la solution, fournit un bleu de molybdène très pur.

Dosage du bleu de molybdène dans la solution. — Bien que la question de constitution et de composition du bleu de molybdène et de ses combinaisons ne soit pas encore définitivement résolue, pour la simplicité de l'exposé, j'ai considéré dans ce travail la formule $MoO^2.4\,MoO^3.xH^2O$ comme exacte et l'ai employée dans différents calculs.

La quantité de molybdène à employer pour obtenir un produit répondant à la formule ci-dessus a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

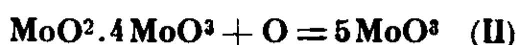


$$14\,MoO^3 + Mo = 3(MoO^2.4\,MO^3) \quad (I)$$

qui conduit à réduire 1 gr. de MoO^3 par 0gr,48 de molybdène.

Nous avons utilisé une solution normale de permanganate pour déterminer le rapport entre MoO^2 et MoO^3 dans les produits obtenus.

La quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder 1 gr. de bleu de molybdène et le transformer en acide molybdique a été calculée d'après l'équation :



$$MoO^2.4\,MoO^3 + O = 5\,MoO^3 \quad (II)$$

elle est de 0gr,0023 et correspond à 2cm3,9 de MnO^4K *n*.

L'addition de MnO^4K provoque la disparition de la couleur bleue, la fin de la réaction est indiquée par la décoloration.

D'après les raisonnements précédents, il faut préparer le bleu de molybdène de la façon suivante :

Préparation du bleu de Mo.

Préparation à partir de MoO^3. — Dans une capsule de porcelaine, on verse 120 cm³. de SO^4H^2 de densité 1,785 pur, exempt d'arsenic (procédé Bertrand) (12); on ajoute ensuite exactement 6gr,02 (2) de poudre de MoO^3 et après avoir bien mélangé, on fait

(2) D'après plusieurs expériences, cette concentration est la meilleure. On peut dissoudre encore 4 fois plus de MoO^3, mais ce n'est pas pratique, car on obtiendrait une solution saturée et visqueuse. MoO^3 se dissout avant le commencement de l'ébullition, mais il reste à la surface du liquide un peu de poudre de MoO^3. Après quelques minutes d'ébullition et en remuant, cette poudre est également dissoute.

bouillir en remuant avec un agitateur jusqu'à dissolution complète. On laisse refroidir et verse peu à peu en remuant dans 70 cm³. d'eau distillée; on laisse à nouveau refroidir et on complète à 200 cm³. avec de l'eau distillée. On obtient ainsi la solution I qui est un peu bleuâtre.

A 100 cm³. de cette solution I, on ajoute exactement 0mgr,28 de poudre de Mo très pure, on chauffe jusqu'à ébullition et on maintient une très douce ébullition pendant 10 minutes exactement (3), en remuant pour éviter les projections. On laisse refroidir, on décante le liquide dans une éprouvette jaugée et complète à 100 cm³. avec de l'eau distillée. On obtient ainsi la solution II.

Le réactif final doit contenir une quantité de MoO^3 bien déterminée, c'est-à-dire avoir un pouvoir réducteur bien déterminé vis-à-vis de MnO^4K. 2.5 cm³ de ce réactif doivent décoler 0.2 cm³ MnO^4K *n*.

La solution II a un pouvoir réducteur trop élevé. Pour obtenir une solution ayant le pouvoir réducteur voulu, on titre la solution II.

Pour cela, on prend exactement 0cm³,2 de MnO^4K normal (4) et on ajoute goutte à goutte la solution II jusqu'à décoloration et on calcule (5) combien il faut ajouter de solution I à la solution II pour que 0cm³,2 de MnO^4K soient décolorés par 2cm³,5 du mélange.

Il est absolument nécessaire de vérifier encore une fois que 0cm³,2 de MnO^4K *n* corresponde exactement à 2cm³,5 du réactif au bleu de Mo.

b) Préparation à partir de l'acide molybdique (hydraté). — L'acide molybdique (très pur en poudre) du commerce ne contient pas toujours la même quantité d'eau; il est absolument indispensable de déterminer au préalable la quantité de MoO^3 qu'il contient (13). On chauffe la prise d'essai d'abord avec précaution puis au rouge sombre; le résidu est alors de l'oxyde anhydre MoO^3. On opère comme dans le cas de l'anhydride, mais en pesant la quantité d'acide molybdique correspondant exactement à la quantité d'anhydride (MoO^3) indiquée plus haut (6).

Purification du bleu de molybdène. — Le bleu de molybdène préparé précédemment est en solution dans l'acide sulfurique. Si l'on veut le séparer et le purifier, il faut procéder de la façon suivante: on ajoute à 100 cm³. de cette solution 100 cm³. d'alcool butylique puis environ 300 cm³. d'eau distillée (7); on agite tout de suite forte-

(3) Au commencement, la solution est bleue, puis bleue verdâtre et ensuite elle devient bleue jaunâtre. Ce changement de couleur n'a aucune importance, car après la dilution avec la solution de MoO^3 (voir plus loin) on obtient une solution d'un bleu intense.

(4) Il ne faut jamais titrer avec une solution de MnO^4K plus étendue que *n*/1 parce que le réactif se décolorerait par simple addition.

(5) Exemple de ce calcul: Supposons que pour décolorer 0cm³,2 de MnO^4K, il faille employer 1cm³,3 de solution II (au lieu de 2cm³,5) il faudra alors amener 100 cm³. de solution II à un volume de : $100 \times \frac{2.5}{1.3} = 190$ à l'aide de la solution I (c.-à-d. ajouter 90 cm³. de solution I).

(6) Pour plus de détails sur la préparation, voir nos premiers travaux (1).

(7) Il faut ajouter de l'eau toujours après et non avant l'alcool.

ment et on sépare la couche alcoolique bleue ; on distille l'alcool dans le vide au baiu-marie bouillant (entre 80 et 100°). Le produit ainsi obtenu est peu altéré et pur.

Il existe d'autres méthodes de préparation de bleu de molybdène qui sont décrites dans les travaux 2, 3, 7 et 8. Mais la méthode précédemment décrite est la plus pratique car elle permet d'obtenir une solution de composition exactement connue.

Observations sur le bleu de molybdène préparé précédemment. — La solubilité dans les liqueurs organiques est celle indiquée par Duclaux et d'autres auteurs (2, 3). C'estpourquoi nous ne décrirons pas ici nos essais dans ce sens.

Nous avons remarqué que la couleur bleue de la solution dépend à la fois de la concentration et de l'acidité et pensé qu'il était intéressant d'étudier ce phénomène. Si nous diluons, avec 5 à 10 fois son volume d'eau distillée (8), la solution de bleu de molybdène dans l'acide sulfurique perd sa couleur et devient jaunâtre. Ce phénomène est réversible. En effet, si l'on ajoute goutte à goutte de l'eau à une solution de bleu de molybdène jusqu'à décoloration puis, dans les mêmes conditions de l'acide sulfurique concentré, la couleur bleue réapparaît. On obtient le même résultat si l'on concentre par évaporation une solution décolorée par dilution.

Dans les travaux qui ont été faits sur cette question, je n'ai trouvé aucune donnée susceptible de fournir une explication quelconque de ce phénomène. On peut faire seulement une hypothèse : il est connu que MoO^3 et MoO^2 seuls, c'est-à-dire isolés, sont incolores, tandis que leur combinaison donne la coloration bleue. Dans une solution sulfurique, les molécules de bleu de molybdène sont probablement peu dissociées et par conséquent, la coloration bleue ne change pas. Par dilution, la dissociation augmente, et le bleu de molybdène se décompose en ses composants MoO^3 et MoO^2.

Pour vérifier cette hypothèse j'ai aussi fait les expériences suivantes : Ni MoO^3, ni MoO^2 ne sont solubles dans l'alcool butylique tandis que le bleu de molybdène (c.-à-d. MoO^3 et MoO^2 associés) est soluble. Pour démontrer que dans la solution de bleu de molybdène décoloré le MoO^3 et MoO^2 sont séparés, nous avons utilisé cette propriété. Nous avons partagé en deux parties A et B environ 20 cm³. de la solution de bleu de molybdène décolorée précédemment en ajoutant 100 cm³. d'eau distillée. A la solution A, nous avons ajouté environ 10 cm³. d'alcool butylique et ensuite agité. Les deux couches : alcoolique et aqueuse restent incolores, c'est-à-dire que, dans le liquide, il n'y a pas de bleu de molybdène.

A la solution B, nous avons ajouté de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la coloration bleue reparaisse puis nous avons fait exactement la même opération qu'avec la solution A. La couche aqueuse est devenue incolore et la couche alcoolique bleu intense, c.-à-d. que dans la solution, il y avait du bleu de molybdène.

Les résultats d'autres expériences que nous comptons poursuivre seront publiés prochainement.

(8) Nous avons employé ce phénomène de décoloration ponr une nouvelle méthode de dosage de P^2O^5, As^2O^5 et SiO^2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Annales agronomiques*, Paris, n° 3, 1931, et *Zeitschr. f. Pflanz. Dang. und Bodenk.*, Berlin, 1930, A. t. **16**, p. 129.
(2) DUCLAUX (J.) et TITEICA (R.), *Rev. gén. des colloïdes*, 1929, 7 An., N° 66, p. 241.
(3) GUICHARD (M.), *Ann. chim. Phys.* (7), 1901, t. **23**, p. 519.
(4) BERZÉLIUS (J. J.), *Traité de chimie*, Paris, 1830, t. **2**, p. 477; *Pogg. Ann.*, t. **6**, p. 385.
(5) BUCHHOLZ. Cité par ABEGG, *Handbuch. d. anorg. Chemie*, t. **4**, Abs.. 1, 2; 1921, p. 621 et 696.
(6) BILTZ (W.), *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, 1905, t. **36**, p. 296 et 1904, t. **37**, p. 1025.
(7) DUMANSKI (A.), *Kolloid. Zeitschr.*, 1910, t. **7**, p. 20.
(8) MARCHETTI (G.), *Zeit. f. anorg. Ch.*, 1899, t. **19**, p. 391.
(9) DENIGÈS (G.), *Ann. d. Chimie* (10), 1930, t. **13**, p. 433.
(10) FOERSTER (F.), FRIEKE (E.) et HAUSSWALD (R.), *Zeitschr. f. Physic. Chemie*, A., 1930, t. **146**, p. 81.
(11) BAILHACHE, *C. R. de l'Acad. des Sciences*, décembre 1901, t. **133**, p. 1210.
(12) BERTRAND (G.), *Bull. de la Soc. chimique* (3), 1902, t. **27**, p. 851.
(13) TREADWELL (F. S.). *Analyse quantitative*, Paris, 1925, t. **2**, p. 264.

N° 72. — La décomposition des sulfocyanates par la lumière ultraviolette;

par K. JABLCZYNSKI et Mlle H. JABLCZYNSKA.

(20.4.1931.)

En 1894 Liesegang (1) s'aperçut que les solutions concentrées de sulfocyanate d'ammonium rougissent au soleil : cette couleur disparaît à l'abri de la lumière. H. C. Bailey (2) en voyait la cause dans la formation d'un acide isomère, de couleur rose, de l'acide sulfocyanique. M. Holmes (3) étudia les solutions du sulfocyanate d'ammonium dans la lumière de la lampe de quartz et constata une élimination de soufre ; il supposa que c'étaient des agrégats ultramicroscopiques de S; du moment où ces agrégats grandissent, la coloration doit disparaître : il se forme un précipité. E. Kahane (4) et E. Montignie (5) supposent que la coloration est due aux quantités minimes de sels ferreux s'oxydant en sels ferriques par l'ozone qui se forme par la lumière, car l'addition de substances réductrices, d'hydroquinone, p. ex. maintient la coloration.

Ce n'est pas la coloration mais la décomposition des sulfocyanates qui nous intéressait.

(1) *Eders Jahrb. Phot.*, 1894, p. 49.
(2) *Proc. Roy. Iris. Ac.*, 1924, t. 37 B, p. 6.
(3) *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 1690.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1403.
(5) *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 106.

Méthode de mesures.

Nous nous servîmes de la lampe de quartz de Heraëus; on la refroidissait par un fort courant d'air afin de tenir la tension du courant entre 3, 2 et 3, 4 ampères. Au-dessus de la lampe, dans la planche, on avait découpé une ouverture de 4×7 cm. On posait sur l'ouverture une cuve en quartz transparent de dimensions $7,5 \times 4,6 \times 4,7$ cm. et contenant environ 150 cm³; la cuve était éclairée *seulement par en bas*, pour éviter la formation d'ozone dans l'air au-dessus du récipient, sous l'influence des rayons ultra-violets.

La cuve contenait un petit agitateur, tournant toujours à la même vitesse de 500 tours par minute; on y plaçait un thermomètre et un petit réfrigérant formé d'une spirale en verre, par lequel l'eau circulait.

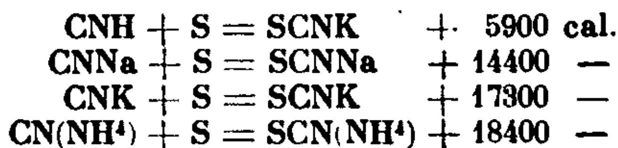
Les sulfocyanates se décomposent pendant qu'on les éclaire et éliminent du soufre qui cause l'opacité de la solution. On mesurait le degré de cette opacité au moyen d'un spectrophotomètre de König-Martins. La lumière d'une lampe électrique en verre dépoli mise à côté traversait la cuve et entrait à l'aide d'un prisme dans l'une des fentes du spectrophotomètre; celle qui entrait dans la seconde fente provenait directement d'une autre lampe pareille. Par une rotation du nicol, d'un angle α, on amenait les demi-champs à une intensité égale (6).

Il faut remarquer que les rayons qui entraient de la lampe de quartz n'avaient pas d'influence sur l'angle α; p. ex. pour un liquide très opaque on lisait l'angle $\alpha = 29°,0$ en plein éclairage de la lampe en quartz, et 29°,0 après l'avoir éteinte.

On expérimentait toujours avec une quantité de 135 cm³ de solution de sulfocyanate d'ammonium, de potassium ou de sodium, chimiquement purs. Les réactions des solutions étaient neutres ou à peine acides.

Etude générale.

Les sulfocyanates sont des composés stables; leur formation à partir des cyanures et du soufre est une réaction exothermique :



$$CNH + S = SCNK \quad + 5900 \text{ cal.}$$
$$CNNa + S = SCNNa \quad + 14400 \text{ —}$$
$$CNK + S = SCNK \quad + 17300 \text{ —}$$
$$CN(NH^4) + S = SCN(NH^4) \quad + 18400 \text{ —}$$

Ils ne peuvent se décomposer spontanément; la lumière du jour est sans influence sur cette décomposition; une solution de sulfocyanate d'ammonium, exposée pendant quelques heures à l'action de la lumière solaire, ne se trouble pas; par contre, éclairée par les rayons d'une lampe de quartz, elle donnait un trouble distinct en quelques minutes déjà. La solution exhalait une forte odeur d'acide cyanhydrique, dont on a constaté la présence par voie analytique après avoir distillé le liquide acidulé.

Il n'y a que les rayons de courtes longueurs d'onde qui provo-

(6) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1277 et 1296.

quent la décomposition; lorsqu'on avait couvert la lampe de quartz par un *filtre* Heraeus à l'oxyde de nickel qui ne laisse passer que des rayons de 4000-3000 Å, le sulfocyauate ne subit point de décomposition après un éclairage de trois heures.

C'est-à-dire que *la décomposition des sulfocyanates en cyanures et soufre n'a lieu que sous l'influence des rayons de 3000 à 1850* Å (limite de la lampe de quartz). La réaction ne se produit que pendant l'éclairage et cesse instantanément si on couvre la lampe, car l'angle α ne change point alors.

Outre la méthode spectrophotométrique nous avons appliqué aussi la méthode de titrage, en prenant toutes les 10 minutes une quantité de 5 cm³ de la solution et en titrant au moyen de NO^3Ag. Nous citons les résultats dans le tableau I.

Tableau I. 135 cc. de solution 1,58 *n* de $SCNNH^4$; $NO^3Ag = 0,632$ *n*.

t min.	$\alpha°$	Quantité de cm³ d'azotate d'argent sur 5 cm³ de solution
0	67,8	12,25
10	65,0	12,90
20	58,9	12,70
30	51,0	12,65
40	43,0	12,50
50	36,5	12,25

Quoique après cinquante minutes le liquide devint fortement opaque et que l'angle α tomba de 67,8 à 36°,5, la quantité d'azotate d'argent resta la même, car la quantité équivalente du cyanure qui se formait par décomposition du sulfocyanate précipitait les mêmes quantités d'argent. Il aurait été également sans conséquence de mesurer la conductibilité de la solution. Il ne restait que la voie optique.

Cinétique de la réaction.

La décomposition des sulfocyanates ainsi que celle de l'acide hyposulfureux (7) devrait être un *processus autocatalytique*; il se forme d'abord un soufre atomique qui s'unit en agrégats (germes); lorsque ceux-ci se sont formés, ils commencent à attirer plus fortement les atomes de soufre; c'est à ce moment que la réaction commence à s'accélérer.

Nous admettons, comme pour la décomposition de l'acide hyposulfureux, l'équation autocatalytique (*loc. cit.*) $K = \frac{1}{(1+d)t} \log \frac{x+d}{d(1-x)}$ (1), où x est un degré *partiel* de l'opacité, si nous acceptons 1 comme degré total: $x = \frac{\log tg\, \alpha_0 - \log tg\, \alpha}{\log tg\, \alpha_0 - \log tg\, \alpha_\infty}$ (2).

(7) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 409.

Les angles α_0, α et α_∞ correspondent au moment initial, au temps t et au moment final après que l'angle se soit fixé.

La valeur d est une constante qu'on ne peut déterminer expérimentalement; elle s'exprime par la relation entre les vitesses de décomposition du sulfocyanate sans germes et avec germes; elle dépend en grande partie des conditions de l'expérience.

Faisons un dessin en mettant sur l'axe horizontal les temps t, et en ordonnées le degré de l'opacité : ($\log tg\ \alpha_0 - \log tg\ \alpha$), et nous obtiendrons des lignes en forme de S, caractéristiques de l'autocatalyse (v. *fig.* 1, 2 et 3).

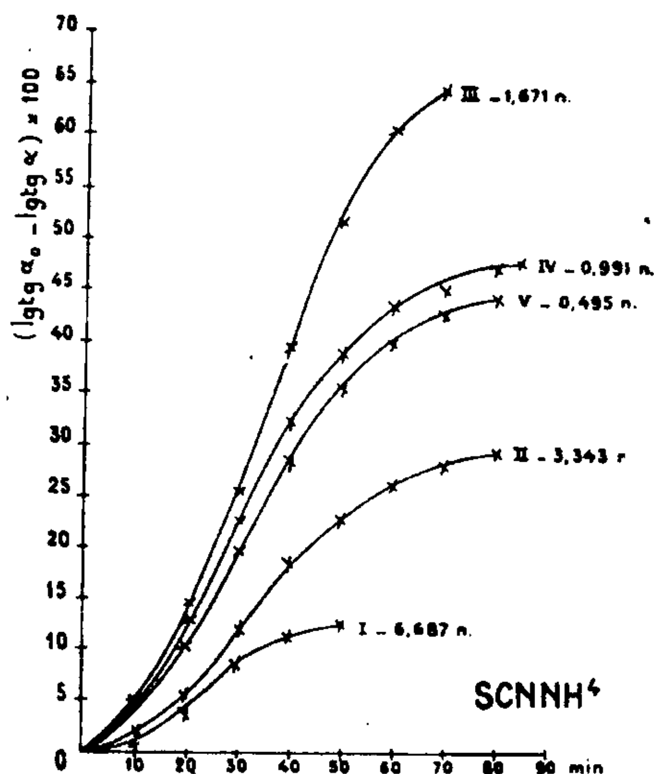
Lorsque d devient très petit, il disparaît de l'équation (1), qui

Tableau II. 135 cm³ de solution 0,991 n de $SCNNH^4$

t min.	$\alpha°$	x	$K \times 10^3$ $d = 0{,}1$
0	68,6	0	»
10	66,2	0,11	33
20	61,7	0,29	34
30	56,4	0,48	32
40	50,9	0,67	31
50	46,2	0,82	31
60	43,6	0,92	32
∞	40,5	1,00	»
			32,2

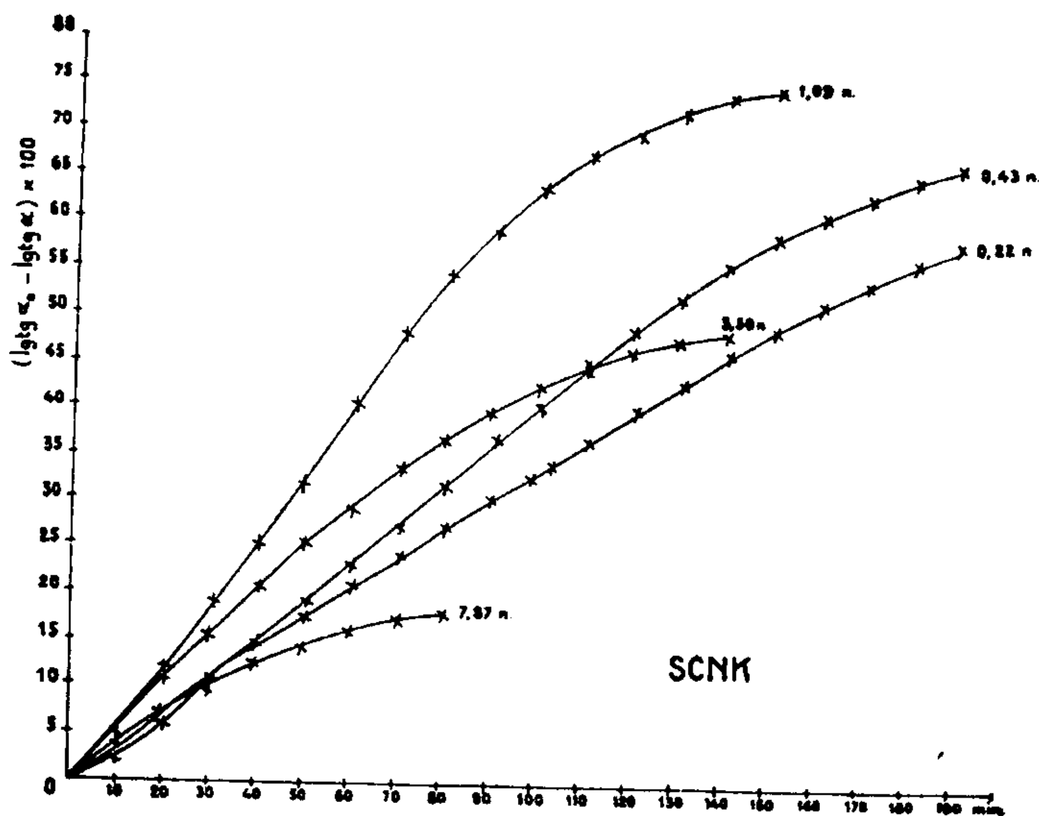
Tableau III. 135 cm³ de solution 3,50 n de SCNK.

t min.	$\alpha°$	x	$K \times 10^3$ $d = 0{,}25$
0	56,0	0	»
10	52,0	0,13	(16,9)
20	48,6	0,24	14
30	46,0	0,32	13
40	42,2	0,44	13
50	39,5	0,53	12
60	37,2	0,60	11
70	34,5	0,70	11
80	32,6	0,76	11
90	30,8	0,82	11
100	29,1	0,88	12
110	28,1	0,92	12
∞	26,0	1,00	»
			12,0



(lgtg α₀ − lgtg α) × 100
III – 1,671 n.
IV – 0,991 n.
V – 0,495 n.
II – 3,343 n
I – 6,687 n.
SCNNH⁴
min

Fig. 1.



(lgtg α₀ − lgtg α) × 100
1,09 n.
0,43 n.
0,22 n
3,50 n
7,87 n.
SCNK
min

Fig. 2.

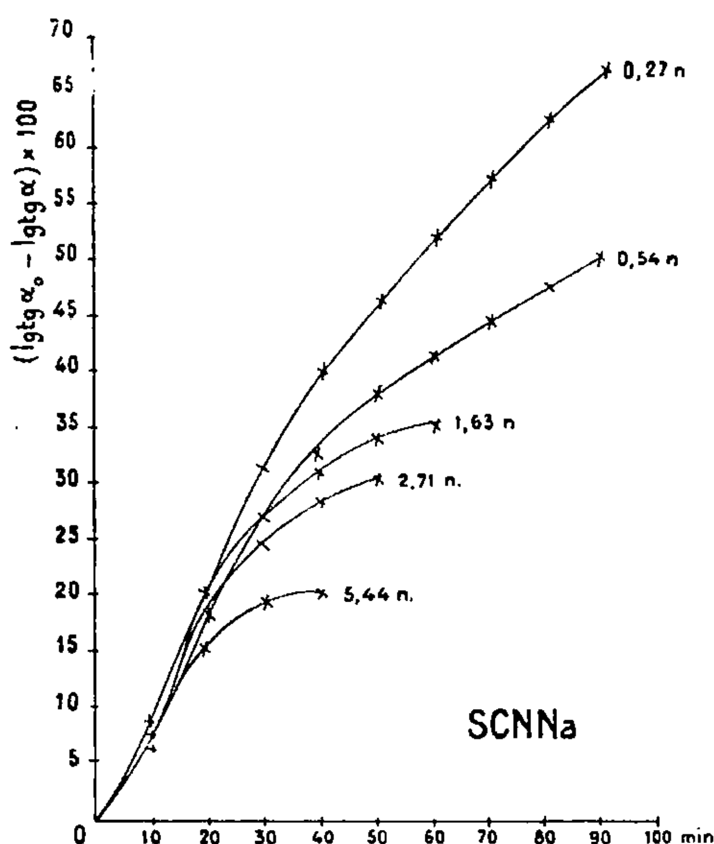


Fig. 3.

Tableau IV. 135 cm³ de solution 1,63 *n* de SCNNa.

t min.	x	$\alpha°$	$K \times 10^3$ $d = 0,3$
0	55,1	0	»
10	49,9	0,24	33
20	42,6	0,56	35
30	37,7	0,78	34
40	35,0	0,89	32
∞	33,1	1,00	»
			33,4

prend la forme la plus simple de : $K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{x}{1-x}$ (3).

Si l'angle final diminue jusqu'à $\alpha_\infty = 0$, c'est-à-dire que le liquide absorbe entièrement la lumière, alors l'équation se simplifie plus encore et devient : $K_2 = \frac{\log tg\, \alpha_0 - \log tg\, \alpha}{t}$ (4). Ici la courbe est une droite.

Comme on n'a pas pu déterminer d pour toutes les mesures, on employa un moyen plus simple en comparant *les degrés d'opacité* ($\log tg\, \alpha_0 - \log tg\, \alpha$) après le même temps ; d'autant plus grand était ce degré, d'autant plus forte était la décomposition.

Etude de la cinétique de la décomposition.

Pour démontrer les équations (1) et éventuellement (4), nous avons effectué des séries de mesures avec les sulfocyanates d'ammonium, de potassium et de sodium ; nous n'en présenterons en entier que quelques-unes.

Dans les solutions concentrées, où la réaction atteignait la fin, on appliquait l'équation 1 (tableaux II, III et IV) ; la constance de K y est évidente ; les lignes qui leur répondent ont la forme en S, typique de l'autocatalyse (*fig.* 1, 2, et 3). Pour les solutions diluées, pour lesquelles la fin de la réaction est très éloignée, la ligne prend la forme d'une droite (dessin 2 pour 0,22 *n* de SCNK) et donne une

Tableau V. 135 cm^3 de solution 0,22 *n* de SCNK.

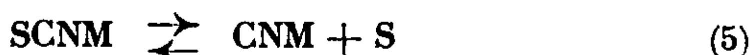
t min.	$\alpha°$	$K_2 \times 10^3$
0	56,8	»
10	55,7	(2,0)
20	53,0	3,1
30	50,2	3,5
40	47,6	3,6
50	45,1	3,7
60	42,9	3,4
70	41,0	8,5
80	38,8	3,5
90	37,0	3,4
110	32,0	3,5
		3,47

très bonne constance de K_2 d'après l'équation 4 (tableau V), excepté pour ce qui concerne une courte période initiale jusqu au moment de la formation des germes.

On a déterminé la quantité de soufre qui s'élimine jusqu'au moment de la stabilisation de l'angle α ; on ne prenait que des solutions bien concentrées, d'où on pouvait éliminer le soufre par centrifugation (à 3000 tours par minute). On reçut 0^{gr},009 de soufre de 135 cm^3 de $SCNNH^4$ 4,7 *n*, tandis que théoriquement, il devrait se séparer 19^{gr},8. Il n'y avait de décomposé que 0,04 0/0 de sulfocyanate ; dans la deuxième mesure on obtint 0,034 0/0. Il s'ensuit que *la réaction de décomposition des sulfocyanates atteint un état stable et s'arrête.*

Quand on laissait pendant quelques jours dans l'obscurité des solutions opaques, elles s'éclaircissaient graduellement et même devenaient complètement claires. Outre la réaction principale — décomposition des sulfocyanates — il s'accomplit alors dans le reste de la solution, non sujette à l'influence des rayons courts — une réaction réversible, *la combinaison du cyanure avec le soufre, for-*

mant le sulfocyanate. L'état de stabilité est le résultat de ces deux réactions opposées. La décomposition est endothermique (v. plus haut) et exige une absorption d'énergie lumineuse ; la réaction réversible étant exothermique, s'accomplit spontanément ; il se forme un état d'équilibre :



$$SCNM \rightleftarrows CNM + S \quad (5)$$

Influence de la concentration.

On a exécuté 5 mesures avec chacun des sulfocyanates, à différentes concentrations. Nous ne présentons dans le tableau VI que les degrés d'opacité (log *tg* α_0–log *tg* α) après le même temps pour chaque série. Nous donnons les lignes du parcours complet sur les fig. 1, 2 et 3.

Tableau VI. Influence de la concentration.

$SCNNH^4$ Normalité	Degré de l'opacité après 30 min.	SCNK Normalité	Degré de l'opacité après 60 min.	SCNNa Normalité	Degré de l'opacité après 40 min.
6,687	0,088	7,87	0,159	5,41	0,197
3,343	0,120	3,50	0,291	2,71	0,279
1,671	0,255	1,09	0,404	1,63	0,303
0,991	0 229	0,43	0,232	0,544	0,319
0,495	0,197	0,22	0,215	0,271	0,392

Ces données conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le degré d'opacité (log *tg* α_0–log *tg* α) et *la vitesse de réaction sont les plus petits pour les solutions les plus concentrées : ils s'accroissent avec la dilution et atteignent un maximum* : pour 1,671 *n* de $SCNNH^4$, et pour 1,09 *n* de SCNK ; ce maximum pour le sulfocyanate de sodium devrait exister aussi au-dessous de 0,27 *n* car pour la concentration 0, le degré d'opacité serait aussi égal à 0. La cause de Ce maximum provient de la différence de vitesse des deux réactions opposées (v. plus haut).

2° *A mesure qu'on dilue la solution, le point d'équilibre s'éloigne,* de manière que les lignes se rapprochent de plus en plus d'une ligne droite (v. les *fig.* 1, 2 et 3) ; il est évident, que pour des solutions très diluées et sous l'action prolongée de la lumière, la décomposition serait sans doute *complète.*

3° Comparons les concentrations pour le maximum et nous verrons qu'elle est la plus grande pour une solution de sulfocyanate d'ammonium 1,672 *n*, moindre pour une solution 1,09 *n*. de sulfocyanate de potassium, et la plus petite pour le sulfocyanate de sodium au-dessous de 0,271 *n*. Ceci est en relation avec les chaleurs de formation des sulfocyanates, qui sont respectivement de + 18400, + 17300 et + 14400 cal. *Plus la chaleur est grande, plus la combinaison du cyanure avec le soufre s'accomplit vite et d'autant plus vite apparaît le maximum.*

Décomposition répétée des sulfocyanates.

Après avoir séparé par centrifugation (3000 tours par minute) le soufre des solutions, on les exposait de nouveau à l'action de la lumière. *Et de nouveau le sulfocyanate se décomposait pour atteindre l'état d'équilibre.* On répéta cette action avec le sulfocyanate d'ammonium une seconde et une troisième fois, et on s'assura que le même effet se répète. Nous en donnons les résultats dans le tableau VII.

Tableau VII. Décomposition répétée de $SCNNH^4$.

Normalité	(Degré de l'opacité après 30 min.)			
	1° décomposition	2° décomposition	3° décomposition	4° décomposition
6,687	0,088	0,218	0,254	0,281
3,343	0,120	0,348	0,407	0,419
1,671	0,255	0,261	0,331	0,359
0,495	0,197	0,150	0,350	»

Ces données nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le soufre éliminé retarde la décomposition; après sa séparation la *décomposition s'accomplit de nouveau.*

2° La décomposition atteint chaque fois l'*état d'équilibre.*

3° *Les décompositions répétées montrent aussi un maximum* de vitesse sur la ligne de concentration, p. ex. il se trouve dans la concentration de 3,343 *n.* des deuxième, troisième et quatrième décompositions.

4° Chaque décomposition s'effectue plus vite que la précédente, en donnant des degrés d'opacité de plus en plus grands après 30 minutes. Ceci s'explique parce qu'on ne peut pas éliminer complètement le soufre contenu dans les solutions, mais qu'il en reste des germes qui agissent catalytiquement.

5° Les lignes des mesures répétées ont aussi la forme autocatalytique de la lettre S, quoiqu'elles deviennent de plus en plus plates.

Influence des germes.

Si le processus est effectivement autocatalytique, une addition de germes devrait accélérer la réaction. L'expérience l'a confirmé (v. tableau VIII).

Tableau VIII. Influence des germes sur les solutions 0,160 *n* de SCNK.

Solution	$K_2 \times 10^3$
Fraîche	5,4
80 0/0 de sol. fraîche + 20 0/0 de sol. opaque ..	8,4

Une solution 0,160 *n* de SCNK a été soumise à l'éclairage pendant

70 minutes ; on en prit 27 cm³ qui furent mélangés avec 108 cm³ de solution fraîche. L'accélération se montra grande. Le coefficient K_2 de l'équation (4) devint de 55 0/0.

Addition d'acide chlorhydrique.

Les solutions des sulfocyanates étaient un peu acides. On fit une série de mesures avec une addition de 50 0/0 et de 150 0/0 d'acide chlorhydrique par rapport à la quantité de sulfocyanate. Les résultats sont exposés dans le tableau IX. L'*acide accélère la décomposition* ; sans doute il se forme d'abord de l'acide sulfocyanique SCNH, qui se décompose plus vite, car sa chaleur de formation est de beaucoup plus petite (+ 5900 cal.) que celle de ses sels. La supposition que le sulfocyanate d'ammonium se transforme dans un milieu acide (8) en thiourée, qui serait plus sensible à l'influence des rayons que le sulfocyanate, est inexacte, car d'une part l'acide chlorhydrique agit de même sur les sulfocyanates de potassium et de sodium, et d'autre part la solution de thiourée après quelques heures d'éclairage par une lampe de quartz ne dépose point de soufre.

Tableau IX. Addition d'acide chlorhydrique.

Concentration en ClH	$K_2 \times 10^3$
0,204 *n* $SCNNH^4$.	
0 0/0	4,7
50	11,6
150	13,9
0,200 *n* SCNK.	
0 0/0	8,2
150	17,4
0,198 *n* SCNNa.	
0 0/0	12,2
50	14,4
150	15,2

Influence de la température.

Généralement la température est sans influence sur la vitesse des réactions photochimiques. Notre cas est différent ; nous avons affaire à un état d'équilibre (v. éq. 5), qui par élévation de la température devrait reculer à droite, c'est-à-dire dans la direction de la décomposition en cyanure et soufre, comme réaction absorbant de la chaleur; par contre la vitesse de réaction reversible doit diminuer avec la température. Il faut bien s'attendre à *une accélération du degré d'opacité avec une augmentation de la température.* Les expériences l'ont confirmé. Dans le tableau X nous avons réuni les résultats des mesures à 11°, 31° et 51°C. L'effet de la température est remarquable.

(8) Meyer et Jacobson, *Lehrbuch d. org. Chem.*, 1903, t. 1.

Tableau X. Influence de la température.

Température	$K_2 \times 10^3$		
	0,204 n $SCNNH^4$	0,160 n SCNK	0,204 n SCNNa
11°	1,9	2,4	4,5
31°	4,7	3,6	5,3
51°	6,3	6,3	10,7

Coloration des sulfocyanates (v. l'introduction).

Quoique ce problème n'ait pas été le but de nos études, nous avons fait quelques observations, qui n'ont pas confirmé la supposition de E. Holmes. La coloration ne disparaît pas, lorsque le dépôt du soufre apparaît ; dans quelques mesures elle subsistait tout le temps : 50-60 minutes.

La décomposition des sulfocyanates avec élimination du soufre est intéressante surtout au point de vue de la biologie. Les plantes contiennent des composés sulfurés; sous l'influence des rayons solaires et des sensibilisateurs, le soufre peut s'éliminer en formant des composés instables non saturés, qui se transforment par polymérisation en substances plus compliquées. Des études, menées dans cette direction, présenteraient beaucoup d'intérêt.

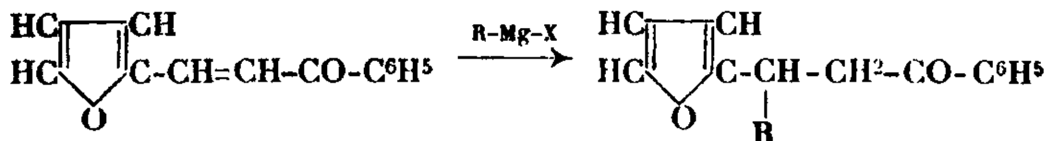
(Université de Varsovie. Institut de Chimie minérale.)

N° 73. — L'action de composés organomagnésiens mixtes sur la furalacétone; par M. Nicolas MAXIM.

(28.4.1931.)

I. — Partie théorique.

Dans un mémoire précédent (1), nous avons montré que la furalacétophénone réagit avec les composés organomagnésiens mixtes, pour donner des cétones, à chaîne saturée, conformément au schéma :



L'addition a lieu aux extrémités du système conjugué, c.-à-d. en conformité avec l'hypothèse des valences partielles de Thiele.

La même observation a été faite par Kohler (2), Mme Ramart-

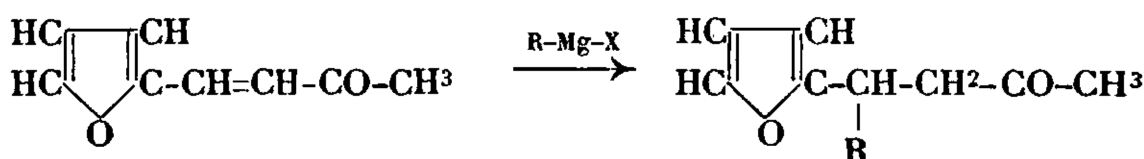
(1) N. Maxim, *Bull. Soc. de Chimie de Roumanie*, t. 12, 1930. N° 1-2, p. 24.
(2) Kohler, *American Chem. Journ.*, 1904, t. 31, p. 642; 1905, t. 34, p. 153 et 158.

Lucas (3), Haller (4) et Wolff (5), dans le cas de la benzalacétophénone, du luralcamphre et du benzalcamphre.

Nous avons essayé de faire réagir les composés organomagnésiens sur la furalacétone et nous avons constaté que la réaction se fait de la même manière que dans les cas précédents, mais le rendement est assez mauvais et quelquefois on obtient presque exclusivement des résines, d'où on ne peut rien isoler.

Nous avons fait réagir sur la furalacétone, les composés organomagnésiens suivants : les bromures d'éthyl-, d'isopropyl-, d'isoamyl-, d'isobutyl-, de propyl- et de phényl-magnésium et les iodures de méthyl- et d'isobutylmagnésium.

Dans quelques cas on obtient presque exclusivement les cétones correspondantes, avec un rendement satisfaisant (60-80 0/0), conformément au schéma :



Dans d'autres cas, on obtient le produit cétonique avec un très petit rendement, puisque se forment des résines, d'où on ne peut rien isoler ni par distillation sous pression réduite, ni par cristallisation.

Quelquefois on obtient exclusivement des résines, comme dans le cas des iodures de méthyl- et d'isobutyl-magnésium, ou dans le cas des bromures d'isoamyl- et de phénylmagnésium.

La décomposition des complexes magnésiens résultant de la condensation, a été faite avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. Pour éviter la formation des résines nous avons fait la décomposition d'abord par de l'acide acétique dilué, puis par du chlorure d'ammonium, mais les résultats ont été négatifs, car on ne peut pas empêcher la formation des résines.

Le produit cétonique obtenu, a toujours une odeur très agréable. On observe cette odeur, même dans le cas où on obtient exclusivement des résines. Probablement que le produit cétonique résultant se résinifie immédiatement, puisque le noyau furanique est très sensible aux agents chimiques

On peut donc tirer la conclusion, que la réaction entre les composés organomagnésiens mixtes et la furalacétone, n'est pas aussi nette que dans le cas de la furalacétophénone, où on obtient exclusivement avec un bon rendement (70-90 0/0), le produit cétonique.

On peut pourtant, assez souvent, appliquer cette réaction pour la préparation de quelques cétones furaniques, à odeur très agréable, ce qui paraît très intéressant.

(3) Mme RAMART et ALBESCO, *C. R*, 1922, t. **174**, p. 1289.
(4) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 971, et 1908, t. **146**. p. 717.
(5) Mlle WOLF, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1357.

II. — Partie expérimentale.

Préparation de la furalacétone.

La furalacétone a été préparée, d'après la méthode indiquée par Claisen et Ponder (6), en faisant réagir l'hydroxyde de sodium dilué sur un mélange de furfurol et d'acétone. La méthode a été légèrement modifiée. On dissout 96 gr. de furfurol et 240 gr. d'acétone pure dans 1000 cm^3 d'eau. On ajoute ensuite 220 gr. d'hydroxyde de sodium 10 0/0. La furalacétone se dépose lentement en petites gouttelettes, au fond du ballon. On laisse reposer le liquide pendant 24 heures à la température ordinaire. On sépare la couche huileuse inférieure, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la distille dans le vide. La furalacétone obtenue, bout à 120°/18 mm. C'est un liquide de couleur jaune qui se prend en masse par refroidissement.

β.β-*furyléthylbutanone* (furyl-4-hexane-one-2).



On fait l'organomagnésien comme d'habitude à partir de : 120 gr. de bromure d'éthyle, 24 gr. de magnésium et 250 gr. d'éther anhydre. On ajoute ensuite goutte à goutte une solution de 80 gr. de furalacétone dans 150 gr. d'éther anhydre, en ayant soin de refroidir énergiquement le ballon. Le complexe magnésien qui prend naissance, se dépose abondamment au fond du ballon. On décompose par de l'acide sulfurique à 20 0/0, après un chauffage de 4 heures au bain-marie et un repos de 12 heures à la température ordinaire. On lave la solution éthérée au bicarbonate de sodium, puis à l'eau, on la sèche sur du sulfate de sodium, on chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide. On obtient 50 gr. de cétone bouillant à 120° sous 20 mm. Le thermomètre monte ensuite et on obtient un produit visqueux (120-250° sous 20 mm.), qui bout très mal et d'où nous n'avons pu rien isoler.

L'analyse du produit liquide ($Eb_{20} = 120°$), obtenu avec un rendement de 50 0/0, nous a montré que c'est la β.β-furyléthylbutanone (furyl-4-hexane-one-2).

Analyse. — Mat., 0^{gr},1842; CO^2, 0^{gr},4873: H^2O, 0^{gr},1411. — Trouvé : C 0/0, 72,15; H 0/0, 8,52. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$: C 0/0. 72,28; H 0/0, 8,43.

La β.β-furyléthylbutanone est un liquide faiblement jaune, d'une odeur très agréable. Elle donne facilement une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 112°. Pour obtenir la semicarbazone on dissout, dans la plus petite quantité d'eau possible, 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 1^{gr},8 de carbonate de potassium. On agite énergiquement, puis on filtre le chlorure de potassium, et on laisse évaporer le liquide dans un cristallisoir.

(6) Claisen et Ponder, *Lieb. Ann.*, t. **223**, p. 144; *Beilstein*. t. **3**, p. 727.

Analyse de la semicarbazone. — Mat., 0gr,1089; V = 17cc,6; T = 15°; P = 758mm,2. — Trouvé : N 0/0, 18,79. — Calculé pour $C^{11}H^{17}O^{2}N^{3}$: N 0/0, 18,83.

β.β-*furylisopropylbutanone* (furyl-4-méthyl-5-hexane-one-2).



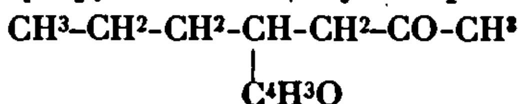
La réaction se fait de la même manière. On emploie 130 gr. de bromure d'isopropyle, 24 gr. de magnésium, 80 gr. de furalacétone et 350 gr. d'éther anhydre. Le complexe magnésien se dépose abondamment au fond du ballon. Après décomposition, la solution éthérée nous fournit 65 gr. de β.β-furylisopropylbutanone, bouillant à 135° sous 55 mm. Le rendement est donc satisfaisant (61 0/0).

Analyse. — Mat., 0gr,1745; CO^{2}, 0gr,4685; $H^{2}O$, 0,1401. — Trouvé : C 0/0, 73,22; H 0/0, 8,93. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O^{2}$: C 0/0, 73,33; H 0/0, 8,89.

La β.β-furylisopropylbutanone (méthyl-5-furyl-4-hexane-one-2) est un liquide mobile, faiblement coloré en jaune et possède une odeur très agréable. Elle donne facilement une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 148°.

Analyse de la semicarbazone. — Mat., 0gr,1112; V = 17cc,6; P = 755mm,9 : T = 16°. — Trouvé : N 0/0, 18,01. — Calculé pour $C^{12}H^{19}O^{2}N^{3}$: 17,72.

β.β-*furylpropylbutanone* (furyl-4-heptane-one-2).



On l'obtient de la même manière à partir de : 100 gr. de bromure de propyle, 18 gr. de magnésium, 50 gr. de furalcétone et 250 gr. d'éther anhydre. (Rt = 50 0/0.)

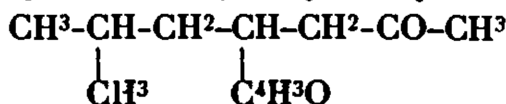
C'est un liquide faiblement coloré en jaune qui possède une odeur très agréable et bout à 115° sous 18 mm.

Analyse. — Mat., 0gr,1842; CO^{2}, 0gr,4944; $H^{2}O$, 0gr,1477. — Trouvé : C 0/0, 73,21; H 0/0, 8,91. — Calculé pour $C^{11}H^{1}O^{2}$: C 0/0 73,33 : H 0/0, 8,89.

On obtient facilement une semicarbazone, par l'action du chlorhydrate de semicarbazide et du carbonate de potassium, sur la β.β-furylpropylbutanone, en milieu hydroalcoolique. La semicarbazone, recristallisée dans l'alcool absolu, fond à 90°.

Analyse de la semicarbazone. — Mat., 0gr,1186; T = 18°; P = 765,4; V = 18cc,2. — Trouvé : N 0/0, 17,87. — Calculé pour : $C^{12}H^{19}O^{2}N^{3}$: N 0/0 17,72.

β.β-*furylisobutylbutanone* (méthyl-6-furyl-4-heptane-one-2).



On l'obtient de la même manière à partir de : 145 gr. de bromure d'isobutyle, 24 gr. de magnésium, 60 gr. de furalacétone et 300 gr. d'éther anhydre.

C'est un liquide, à odeur très agréable, bouillant à 116° sous 18 mm.

Analyse. — Mat., 0gr,1662; CO^2, 0gr,4510; H^2O, 0gr,1411. — Trouvé : C 0/0, 74,01; H 0/0, 9,43. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$: C 0/0, 74,23; H 0/0, 9,26.

On obtient facilement la semicarbazone de la β.β-furylisobutylbutanone (méthyl-6-furyl-4-heptane-one-2). On la fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool absolu. Elle fond à 100°.

Analyse de la semicarbazone. — Mat., 0gr,1224; P = 758mm,6; T = 19°, V = 18cc,1. — Trouvé : N 0/0, 16,88. — Calculé pour : $C^{13}H^{21}O^2N^3$: N 0/0, 16,73.

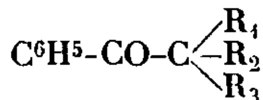
(Laboratoire de Chimie organique
de l'Université de Bucarest [Roumanie]).

N° 74. — Synthèse de quelques cétones furaniques au moyen de l'amidure de sodium; par M. Nicolas MAXIM.

(28.4.1931.)

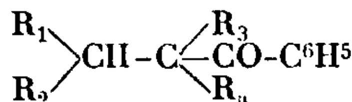
I. — Partie théorique.

Haller et ses élèves (1) ont montré qu'on peut, par l'emploi de l'amidure de sodium, obtenir systématiquement des cétones mixtes trialcoylées, de formule générale :



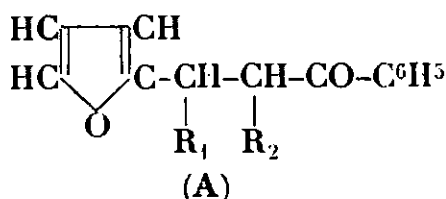
à partir des cétones de formule : $C^6H^5\text{-CO-}CH^2\text{-}R_1$ dans lesquelles R_1, R_2, R_3, sont des radicaux aliphatiques.

En opérant suivant les mêmes méthodes, Mme Ramart-Lucas et G. Albesco (2), ont pu obtenir des cétones de formule :



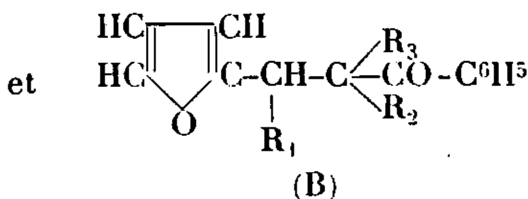
à partir des cétones de formule : $\frac{R_1}{R_2}>CH\text{-}CH^2\text{-CO-}C^6H^5$, dans lesquelles R_3 et R_4 sont des radicaux aliphatiques, R_1 un radical aromatique et R_2 un radical gras ou aromatique.

Nous nous sommes proposé d'appliquer la méthode d'Haller, pour obtenir des cétones furaniques de formules :



(A)

et



(B)

(1) Haller et Bauer, *Ann. ch.* (8), 1908, t. **28**, p. 373; t. **29**, p. 313; *Ann. ch.* (9), t. **1**, p. 5. — Haller et Mlle Lucas, *Bull.* (4), t. **3**, p. 1155, 1908.
(2) Mme Ramart-Lucas et G. Albesco, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1289.

à partir des cétones de formule :

$$\begin{array}{l} HC{=}CH \\ HC\;\;\;C\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \quad (C) \\ \;\;\;O \qquad |\\ \qquad\quad R_1 \end{array}$$

dans lesquelles R_2 et R_3 sont des radicaux aliphatiques, et R_1 un radical gras ou aromatique.

Les résultats obtenus ont été très satisfaisants. Les cétones du type (C) (furylalcoyl- et furylaryl-propiophénones) employées comme matières premières, ont été obtenues, en faisant réagir les composés organomagnésiens mixtes, sur la furalacétophénone, conformément au schéma (3) :

$$C^4H^3O\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{R_1MgX} C^4H^3O\text{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

La réaction se fait de la même manière que dans le cas de la benzalacétophénone (4).

Nous avons obtenu ainsi les cétones furaniques suivantes : β.β-éthylfurylpropiophénone, β.β-propylfurylpropiophénone et β.β-furylphénylpropiophénone.

Ces cétones réagissent facilement, en milieu benzénique, avec l'amidure de sodium, et on obtient un dérivé monosodé. On peut attribuer à ce dérivé l'une des deux formules :

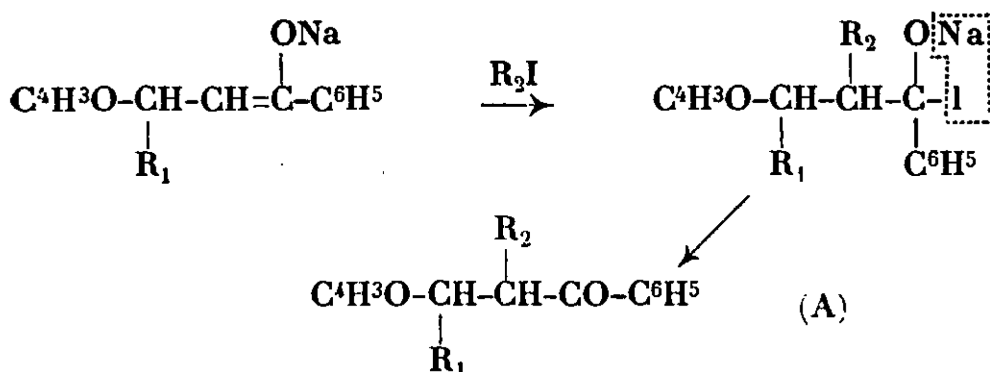
$$C^4H^3O\text{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}H}\text{-}\overset{\displaystyle Na}{\overset{|}{C}H}\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \quad \text{ou} \quad C^4H^3O\text{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH{=}\overset{\displaystyle ONa}{\overset{|}{C}}\text{-}C^6H^5$$

en supposant soit que les cétones réagissent sous leur forme normale, soit sous la forme énolique, comme dans le cas des éthers acétylacétique et malonique. Les dérivés monosodés ainsi obtenus réagissent facilement avec les iodures de méthyle et d'éthyle. On obtient ainsi des cétones α-monosubstituées, dont la formation s'explique facilement, en admettant soit la forme cétonique, soit la forme énolique :

$$C^4H^3O\text{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}H}\text{-}\overset{\displaystyle Na}{\overset{|}{C}H}\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{R_2\text{-}I} C^4H^3O\text{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}H}\text{-}\overset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{C}H}\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

(3) N. Maxim, *Bull. Soc. de chimie de Roumanie*, 1930, t. **1-2**, p. 24.

(4) Kohler, *Am. chem. Journ.*, 1904, t. **31**, p. 642; t. **43**, p. 21, 85, 153, 334; 1905, t. **34**, p. 34, 153, 158. — Mme Ramart et Albesco, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1289.



On sait que, aujourd'hui, on préfère la forme énolique pour les dérivés monosodés des éthers malonique et acétylacétique, ce qu'on peut faire aussi dans le cas des dérivés monosodés des cétones furaniques employées ici.

Les cétones ainsi obtenues, réagissent avec l'amidure de sodium, en milieu toluénique, et on peut ainsi introduire un deuxième radical, pour obtenir des cétones du type (B). La substitution de ce deuxième radical se fait plus difficilement. Le rendement est plus petit si R_1 est un radical aromatique. Cette deuxième réaction s'explique de la même manière, en admettant que les cétones du type (A) réagissent soit sous leur forme normale, soit sous forme énolique.

Nous avons obtenu, en appliquant la méthode d'Haller, les cétones furaniques suivantes :

β.β-furyléthyl-α-méthylpropiophénone.
β.β-furyléthyl-α.α-diméthylpropiophénone.
β.β-furyléthyl-α-éthylpropiophénone.
β.β-furyléthyl-α.α-diéthylpropiophénone.
β.β-furylpropyl-α-méthylpropiophénone.
β.β-furylpropyl-α.α-diméthylpropiophénone.
β.β-furylphényl-α-méthylpropiophénone.
β.β-furylphényl-α.α-diméthylpropiophénone.
β.β-furylphényl-α-éthylpropiophénone.

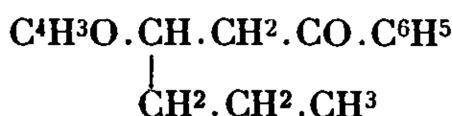
La β.β-furyléthyipropiophénone et la β.β-furylphénylpropiophénone qui ont servi de matière première ont été déjà décrites auparavant (5). La β.β-furylpropylpropiophénone sera décrite dans le présent mémoire.

Nous avons essayé de préparer des dérivés cristallisés des cétones obtenues dans le présent travail, mais nous n'avons pas réussi. Les oximes, les semicarbazones et les phénylhydrazones ne se font pas. Par ailleurs, on connait un grand nombre de cétones-α-substituées qui ne donnent pas des dérivés cristallisés (oximes, semicarbazones etc.), probablement à cause d'un empêchement stérique qui a lieu (6).

(5) N. Maxim, *Bull. Soc. de chimie de Roumanie*, 1930, t. 1-2, p. 24.
(6) Mme Ramart-Lucas, *Bull. Soc. chim. de France*, (4), 1926, t. 39, p. 1053. — Mme Ramart et Albesco, *Ann. Chim.*, 1922, t. 18, p. 245 et suivantes.

II. — Partie expérimentale.

β.β-Furylpropylpropiophénone.



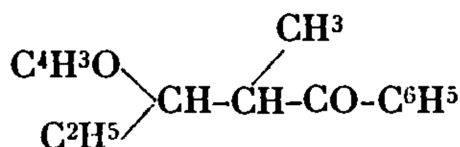
On prépare cette cétone d'après la méthode habituelle, à partir de 135 gr. de bromure de propyle, 24 gr. de magnésium, 60 gr. de furalacétophénone et 300 gr. d'éther anhydre. Le complexe magnésien résultant de la condensation se dépose abondamment au fond du ballon et la solution éthérée prend une coloration jaune. La β.β-furylpropylpropiophénone isolée par distillation, bout à 190° s/18mm (Rt 70 0/0).

Analyse. — Mat. 0gr,1244; CO^2, 0gr,3183; H^2O, 0gr,0838. — *Trouvé* : C 0/0, 79,29; H 0/0, 7,49. — *Calculé* pour $C^{16}H^{18}O^2$: C 0/0, 79,34; H 0/0, 7,43.

On obtient facilement une semicarbazone, en faisant réagir 2 gr. de cétone sur 4 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2gr,4 de carbonate de potassium, en milieu hydroalcoolique. Par évaporation du solvant, on obtient une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, donne des cristaux fondant à 94°.

Analyse de la semicarbazone. — Mat. 0gr,1227; P=763mm,6; $t=16°$; V=15 cm³. — *Trouvé* : N 0/0, 14,25. — *Calculé* pour $C^{17}H^{21}O^2N^3$: N 0/0, 14,05.

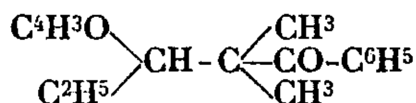
β.β-Furyléthyl-α-méthylpropiophénone.



Dans un ballon muni d'un tube à brome et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 150 gr. de benzène anhydre, 50 gr. de β.β-furyléthylpropiophénone et 9 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On chauffe pendant 4 heures. Au bout de ce temps il ne se dégage plus d'ammoniac. L'amidure de sodium disparaît et le dérivé sodé de la cétone reste en solution. Ou laisse refroidir et on ajoute 40 gr. d'iodure de méthyle. Après une heure de repos, on chauffe au B.-M., pour achever la réaction. L'iodure de sodium se dépose abondamment. Après refroidissement on verse peu à peu de l'eau distillée dans le ballon. La couche benzénique est lavée plusieurs fois à l'eau, on la sèche sur du sulfate de sodium, on chasse le benzène et on distille la cétone. Elle bout à 178° s/19 mm.

Analyse. — Mat. 0gr,1643; CO^2, 0gr,4772; H^2O, 0gr,1125. — *Trouvé* : C 0/0 79,21; H 0/0, 7,61. — *Calculé* pour $C^{16}H^{18}O^2$: C 0/0, 79,34; H 0/0, 7,73.

β.β-Furyléthyl-α.α-diméthylpropiophénone.

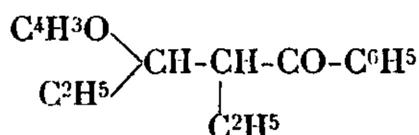


Pour réaliser la substitution du deuxième méthyle, il a fallu opérer au sein du toluène anhydre. Sur 50 gr. de β.β-éthylfuryl-α-méthylpropiophénone on fait réagir 9 gr. d'amidure de sodium au sein de 150 gr. de toluène anhydre. L'amidure disparaît peu à peu, au fur et à mesure de la formation du dérivé sodé de la cétone, lequel reste en solution. On chauffe pendant 4 heures. Au bout de ce temps la réaction est terminée et la solution toluénique prend une teinte foncée.

Sur la cétone sodée ainsi obtenue, nous avons fait réagir à froid, 40 gr. d'iodure de méthyle. Après une heure de repos, on chauffe à l'ébullition pendant 5 heures. Au bout de ce temps, la coloration de la solution passe au jaune clair et l'iodure de sodium se précipite abondamment. On ajoute ensuite de l'eau, on sèche la solution toluénique sur du sulfate de sodium, on chasse le toluène et on distille le résidu. La β.β-furyléthyl-α.α-diméthylpropiophénone ainsi obtenue bout à 182° s/23 mm.

Analyse. — Mat. 0gr,1344; CO^2, 0gr,3918; H^2O, 0gr, 0,0957. — *Trouvé* : C 0/0, 79,51 ; H 0/0, 7,91. — *Calculé* pour $C^{17}H^{20}O^2$: C 0/0, 79.68; H 0/0 7,81

β.β-Furyléthyl-α-éthylpropiophénone.

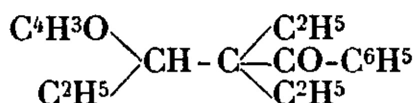


Sur la β.β-furyléthylpropiophénone sodée, obtenue avec 50 gr. de cétone et 9 gr. d'amidure de sodium dans 150 gr. de benzène anhydre, nous avons fait réagir 44 gr. d'iodure d'éthyle.

On chauffe pendant 6 heures. On ajoute de l'eau distillée. La solution benzénique lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium, est soumise à la distillation, On obtient la β.β-furyléthyl–α–éthylpropiophénone, qui bout à 182° s/18 mm.

Analyse. — Mat. 0gr,1434; CO^2, 0gr,4171 ; H^2O, 0gr,1015. — *Trouvé* : C 0/0, 79,33; H 0/0, 7,87. — *Calculé* pour $C^{17}H^{20}O^2$: C 0/0, 79,68; H 0/0, 7,81.

β.β-Furyléthyl-α.α-diéthylpropiophénone.

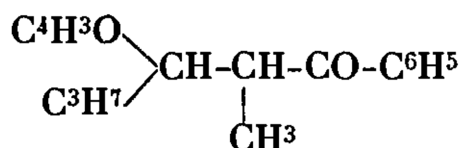


50 gr. de β.β-furyléthyl-α-éthylpropiophénone ont été sodés par 9 gr. d'amidure de sodium au sein de 150 gr. de toluène anhydre. La solution prend une teinte foncée. Sur la cétone sodée ainsi

obtenue, nous avons fait réagir 45 gr. d'iodure d'éthyle à l'ébullition pendant 8 heures. Au bout de ce temps, la coloration de la solution passe au jaune clair, et l'iodure de sodium se dépose au fond du ballon. La β.β-furyléthyl-α.α-diéthylpropiophénone qui prend naissance est isolée par fractionnement dans le vide. C'est un liquide faiblement jaune, bouillant à 176° s/12 mm.

Analyse. — Mat. 0gr.1122; CO^2, 0gr,3291; H^2O, 0gr,0859. — *Trouvé* : C 0/0, 80,01; H 0/0, 8,51. — *Calculé* pour $C^{19}H^{24}O^2$: C 0/0, 80,28; H 0/0, 8,45.

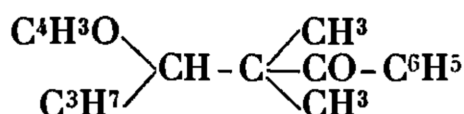
β β-*Furylpropyl-α-méthylpropiophénone.*



Cette cétone a été préparée par l'action de 9 gr. d'amidure de sodium sur 50 gr. de furylpropylpropiophénone et de 40 gr. d'iodure de méthyle. La β.β-furylpropyl-α-méthylpropiophénone ainsi obtenue, est un liquide bouillant à 198° s/28 mm.

Analyse. — Mat. 0gr,1232; CO^2, 0gr,3588; H^2O 0gr,0889. — *Trouvé* : C 0/0, 79,43; H 0/0, 8,02. — *Calculé* pour $C^{17}H^{20}O^2$: C 0/0, 79,62; H 0/0, 7,81.

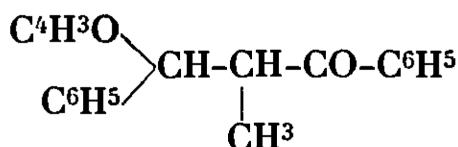
β.β-*Furylpropyl-α.α-diméthylpropiophénone.*



Sur 50 gr. de cétone obtenue précédemment. dissous dans 150 gr. de toluène, nous avons fait réagir 9 gr. d'amidure de sodium et 40 gr. d'iodure de méthyle. L'iodure de sodium, qui prend naissance, se dépose abondamment au fond du ballon. La β.β-furylpropyl-α.α-diméthylpropiophénone ainsi obtenue est un liquide bouillant à 205° s/50 mm.

Analyse. — Mat. 0gr,1143; CO^2, 0gr,3361; H^2O, 0,0855. — *Trouvé* : C 0/0 80,21; H 0/0, 8,32. — *Calculé* pour $C^{18}H^{22}O^2$: C 0/0, 80,00; H 0/0, 8,15.

β.β-*Furylphényl-α-méthylpropiophénone.*

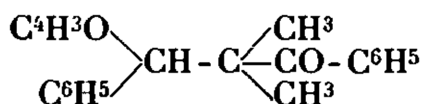


50 gr. de β.β-furylphénylpropiophénone ont été sodés par 9 gr. d'amidure de sodium au sein de 150 gr. de benzène anhydre. La solution prend une teinte foncée, presque noire. Sur la cétone sodée ainsi obtenue, on fait réagir à la température ordinaire, 40 gr. d'iodure de méthyle. Puis on chauffe pendant 5 heures au B.-M. Au bout de ce temps, la coloration passe au jaune et l'iodure de sodium se dépose abondamment au fond du ballon. La β.β-furyl-

phényl-α-méthylpropiophénone qui prend naissance, est isolée par fractionnement dans le vide. C'est un liquide visqueux bouillant à 222° s/22 mm.

Analyse. — Mat. 0^{gr},1224; CO^2, 0^{gr},3703; H^2O, 0^{gr},0696. — *Trouvé* : C 0/0, 82,51; H 0/0, 6,32. — *Calculé* pour $C^{20}H^{18}O^2$: C 0)0, 82,76; H 0/0, 6,21.

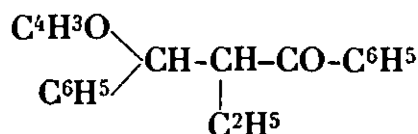
β.β-*Furylphényl-α.α-diméthylpropiophénone.*



On prépare cette cétone à partir de 50 gr. de β.β-furylphényl-α-méthylpropiophénone, 9 gr. d'amidure de sodium et 40 gr. d'iodure de méthyle. La β.β-furylphényl-α.α-diméthylpropiophénone est un liquide bouillant à 226° s/22 mm.

Analyse. — Mat. 0^{gr},1184; CO^2, 0^{gr},3589; H^2O, 0^{gr},0698. — *Trouvé*: C 0/0, 82,68; H 0/0, 6,55. — *Calculé* pour $C^{21}H^{20}O^2$: C 0/0, 82,89; H 0/0, 6,58.

β.β-*Furylphényl-α-éthylpropiophénone.*



Cette cétone a été obtenue en éthylant la furylphénylpropiophénone. Sur 50 gr. de celle-ci, dissoute dans 150 gr. de benzène, nous avons fait réagir 8 gr. d'amidure de sodium et 40 gr. d'iodure d'éthyle. La β.β-furylphényl-α-éthylpropiophénone obtenue après les traitements décrits dans les cas précédents, a été fractionnée dans le vide. Elle bout à 275° s/78 mm. C'est un liquide visqueux. Le rendement est assez mauvais (60 0/0), car on 'obtient aussi une deuxième fraction supérieure, qui distille irrégulièrement. De cette deuxième fraction nous n'avons pu isoler aucun produit défini.

Analyse. — Mat. 0^{gr},1424; CO^2, 0^{gr},4318; H^2O, 0,0834. — *Trouvé* : C 0/0, 82,69; H 0/0, 6,50. — *Calculé* pour $C^{21}H^{20}O^2$: C 0/0, 82,89; H 0/0, 6,58.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bucarest) (Roumanie.)

N° 75. — Etude d'un catalyseur d'hydrogénation. Action de l'hydrogène sur le palladium colloïdal; par **M. M. BOURGUEL, Mlle V. GREDY** et **Mlle H. ROUBACH (deuxième mémoire).**

(28.4.1931.)

Pour essayer d'expliquer les faits observés dans l'action du catalyseur d'hydrogénation qui nous sert à réaliser le passage de la liaison acétylénique à la liaison éthylénique, l'un de nous a été

conduit dans un mémoire précédent (1), à faire une synthèse des hypothèses formulées par M. Sabatier (2) et par MM. Armstrong et Hilditch (3) en vue d'interpréter les résultats expérimentaux suivants :

a) Le catalyseur ne reste pas colloïdal pendant la catalyse ; dès le début, il subit une modification sous l'influence de l'hydrogène seul, et, quand le composé à hydrogéner est insoluble dans l'eau, il vient former à la surface de séparation eau-liquide organique une pellicule métallique d'épaisseur très régulière dont une des faces est mouillée par l'eau, l'autre par le liquide organique ; c'est sur cette dernière surface que se produit la catalyse.

b) Ce catalyseur offre un exemple très net de catalyse sélective, c'est-à-dire qu'il fixe d'abord 2 H sur un composé acétylénique, abandonne momentanément la molécule éthylénique formée, puis, quand toutes les molécules acétyléniques ont disparu, aborde la deuxième phase de la réduction.

Le premier point impose l'hydrure de M. Sabatier, le second, le complexe catalyseur-molécule organique imaginé par MM. Armstrong et Hilditch pour expliquer l'effet sélectif. L'hypothèse était formulée de la façon suivante : la catalyse s'effectue en trois temps successifs :

1° Formation d'une combinaison de Pd^nH^2 entre le métal et l'hydrogène ;

2° Formation d'une deuxième combinaison Pd^nH^2-molécule organique ;

3° Décomposition de cette deuxième combinaison en palladium Pd^n et molécule hydrogénée.

Nous apportons ici toute une série de mesures relatives au premier temps, modification du palladium par l'hydrogène. Nous étudierons *l'activité initiale* du catalyseur, c'est-à-dire la vitesse de catalyse rapportée à un poids constant de métal et à une pression bien déterminée et nous montrerons que cette activité dépend de la concentration en métal et de la pression de l'hydrogène au moment où le palladium et le gaz se rencontrent pour la première fois, les lois de variation avec chacun des deux facteurs ayant sensiblement la même expression analytique.

Pour commencer nous allons compléter les observations qualitatives exposées dans le mémoire précédent.

1re Partie. Observations qualitatives.

Le cas où le liquide organique était insoluble dans l'eau a été seul étudié dans le mémoire précédent. On a montré d'abord la nécessité de la présence de l'hydrogène dans la formation de la pellicule à la surface de séparation et sa formation, même quand le liquide ne contient aucun corps non saturé (acétate d'éthyle, cyclohexane).

(1) Bourguel, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1443.
(2) Sabatier, La catalyse en chimie organique.
(3) E. F. Amstrong et T. P. Hilditch, *Proc. Roy. Soc.*, 1919, t. **96** (A), p. 137 ; 1920, t. **98** (A), p. 27 ; 1922, t. **100** (A), p. 240.

La dissymétrie des deux faces montre que cette modification est une combinaison et non une simple dissolution du gaz dans le métal. Cette dissymétrie est donc un fait important ; elle est prouvée par la localisation même de la membrane à la surface de séparation puis par la façon dont elle se comporte.

Prenons par exemple le cas d'un carbure totalement insoluble dans l'eau ; quand on arrête un instant la catalyse pour que les milieux se séparent, la pellicule continue et très régulière, tapisse non seulement la surface de séparation, mais toutes les parois de la fiole *au-dessus de l'eau* et il n'y en a que là ; elle n'existe ni dans l'eau, ni dans le liquide organique, ni à la surface liquide organique-atmosphère. Sur les parois ainsi tapissées aucune goutte, comme il s'en produit quand ou agite dans une fiole de verre deux milieux non miscibles. Si on incline le récipient, le liquide organique coule sur la pellicule qu'il « mouille » bien ; en même temps l'eau s'insinue entre le verre et la membrane, aussi comme un liquide « mouillant » bien les deux surfaces en contact avec lui. On peut la plisser, la déplisser, absolument comme une étoffe, sans qu'elle perde sa continuité. D'ailleurs quand on a employé beaucoup de palladium (5 mgr.), il se forme des plis analogues, des amas, car la pellicule ne peut s'étendre intégralement ; ils se développent aussi très facilement sans rompre la continuité. On peut en emporter un fragment sur une lame de microscope, le transporter à la surface d'une capsule contenant de l'eau où il se dispose sans que les faces puissent s'intervertir. Il emporte alors avec lui une couche de liquide organique qui forme sur l'eau une tache visible par réflexion et délimitant le contour du fragment.

Le fait que la face organique n'est pas mouillée par l'eau a aussi été souligné par des expériences montrant que les corps totalement insolubles dans l'eau s'hydrogènent aussi vite que les autres, et encore par la fixation de l'hydrogène sur un composé sensible à l'action de l'eau sans l'hydrolyser, à condition de le diluer d'un solvant où l'eau soit insoluble.

De cette dissymétrie on a alors conclu à l'existence d'une combinaison Pd^nH^2 où tous les H^2 sont, dans la pellicule, tournés du même côté, le côté organique ; tous les Pd^n du côté eau. On a de plus montré que la pellicule formée par agitation du colloïde et du solvant non réductible avec l'hydrogène en l'absence de composé à réduire, était notablement moins homogène, moins continue, comme une membrane qui serait maintenue par une force plus faible et on en concluait que la pellicule catalysatrice en action était due à la résultante de deux actions successives : modification du palladium par l'hydrogène, puis adhérence solide du complexe à la surface de séparation par suite de son affinité pour le composé à réduire.

De nouvelles observations sur l'hydrogénation des composés solubles dans l'eau confirment les résultats précédents et en particulier la dissymétrie des deux faces.

Quand on agite le sol aqueux avec de l'hydrogène seul, on n'aperçoit d'abord aucune modification du liquide ; l'examen au microscope à faible grossissement ne révèle rien non plus ; le pal-

ladium semble rester colloïdal. On ajoute alors, à l'abri de l'air, un corps soluble non saturé et on commence l'hydrogénation. Au bout de quelque temps on examine à nouveau le milieu, il semble encore être resté identique ; en particulier l'intensité de sa teinte n'a pas changé. Mais à la loupe ou au microscope on s'aperçoit que le métal n'est plus colloïdal il est sous forme de petits grains uniformément dispersés. A un grossissement plus fort, ces grains se présentent sous la forme de fragments de pellicule et, point important, quand ces grains sont assez gros pour être observés commodément, on les voit affecter la forme de calottes sphériques.

Ainsi la pellicule des milieux hétérogènes se forme ici encore ; comme elle ne peut se localiser sur une surface de séparation, elle reste dispersée, mais la courbure de ses fragments accuse encore une différence de tension superficielle entre les deux faces : leur nature est donc différente.

Si dans ce deuxième cas, les grains de Pd^nH^2 sont invisibles au début, c'est qu'ils ne s'agglomèrent pas seuls en pellicule ; il faut la surcharge d'une molécule organique pour qu'une pellicule de grains puisse avoir suffisamment de cohésion et résister à l'effet destructif de l'agitation.

2e Partie. Influence de la concentration initiale en palladium sur l'activité du catalyseur.

Le point de départ de ces recherches réside dans le fait d'observation suivant : quand on hydrogène un poids constant de composé sous la pression atmosphérique, toujours en présence d'une même masse d'un même échantillon de catalyseur, à température fixe, la catalyse ne débute deux fois de suite avec la même vitesse que si le poids de métal est toujours dilué du même volume d'eau.

Description des expériences.

Il faut d'abord posséder un échantillon de catalyseur dont l'activité reste identique à elle-même. Le palladium colloïdal protégé par l'amidon répond à cette condition. On prépare un litre d'une solution mère concentrée (0gr,7 à 1 gr. par litre) et pour chaque opération on en prend de 1 à 20 cm³ que l'on étend d'eau. Des vérifications faites de temps en temps vis-à-vis d'un corps témoin (en général du phénylacétylène) montrent qu'elle garde pendant un ou deux mois une activité constante.

La température doit toujours être la même, à 1 ou 2 dixièmes de degré. Pour cela, la fiole à catalyse a la forme indiquée sur la *figure* 1 ; elle est en verre Pyrex, à double paroi et son volume est d'environ 750 cm³. La température est maintenue constante par une circulation d'eau de débit tel qu'elle puisse emporter les calories dégagées par la saturation d'une liaison acétylénique (environ 50 calories) sans que la température s'élève de plus de 0°,2. La température de 25°, choisie une fois pour toutes et conservée dans toutes les expériences, est obtenue par le passage d'un courant d'eau, avant la fiole, dans un serpentin de plomb de 9 m. de déve-

loppement immergé dans l'eau d'un thermostat ; elle est contrôlée à la sortie de la fiole à catalyse. Par suite de la grande quantité de chaleur empruntée à chaque instant au thermostat, la stabilisation de la température n'est possible qu'en maintenant bien constant le débit d'eau et en employant deux sources de chaleur, l'une servant à fournir des calories, l'autre servant au réglage.

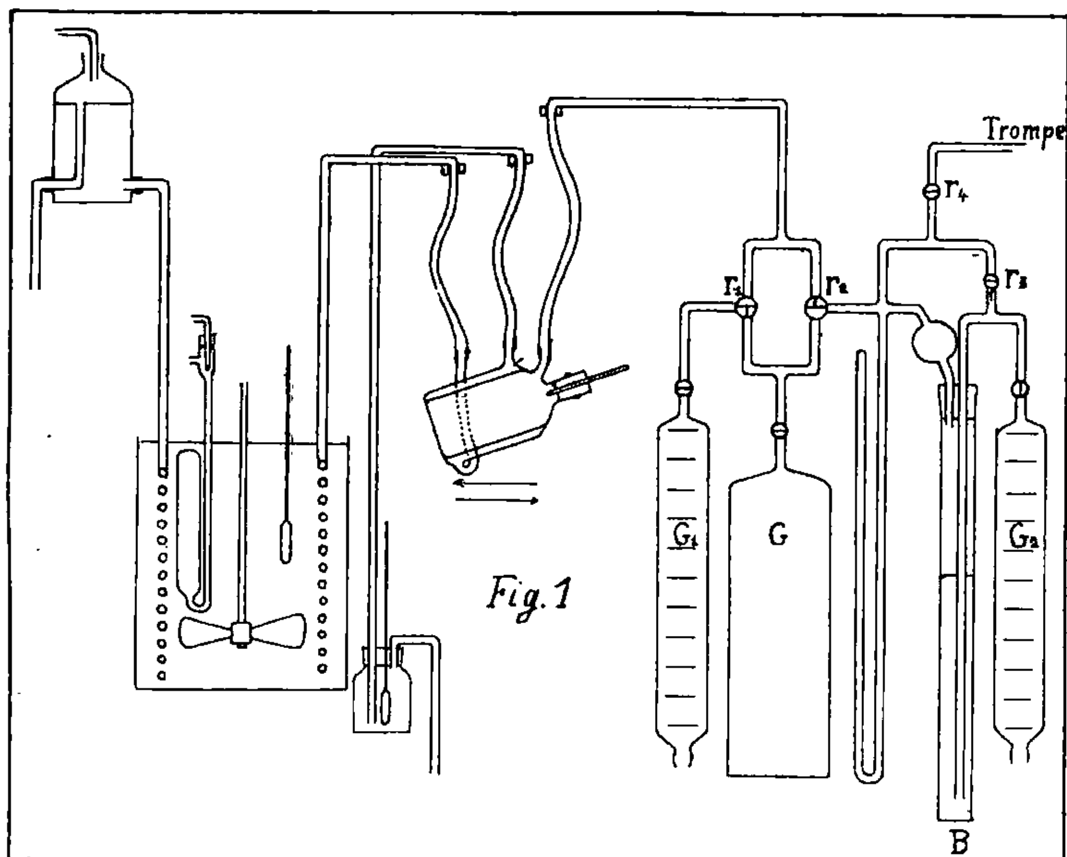


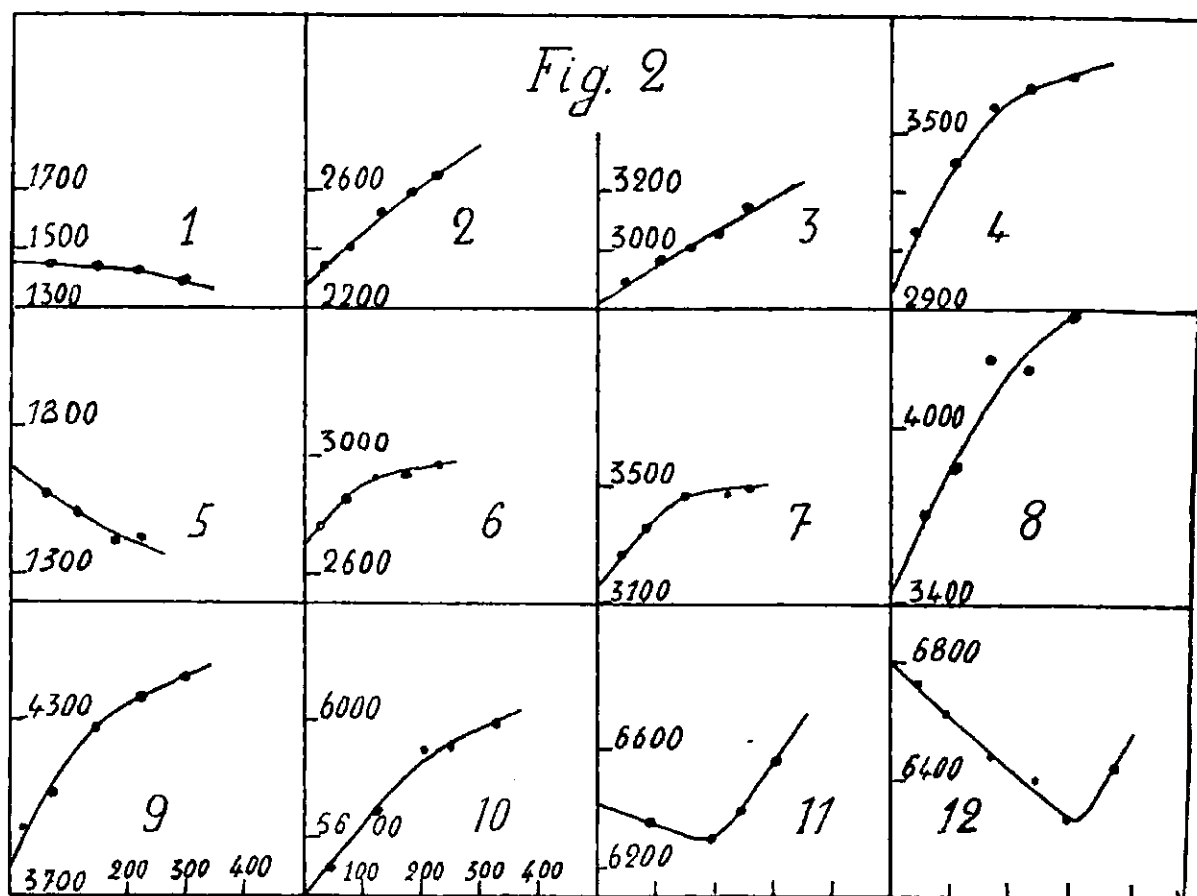
Fig. 1

La planche I représente le montage total; il est non seulement utilisé pour ces expériences, mais aussi pour d'autres où on fait varier la pression. Deux gazomètres G^1 et G^2 peuvent être mis à tour de rôle en communication avec la fiole. G^1 sert aux mesures sous la pression atmosphérique, G^2 aux mesures sous des pressions inférieures par l'interposition entre la fiole et lui d'un barboteur réglable à mercure B. Un grand gazomètre G sert aux opérations de purge ainsi qu'au remplissage de G^1 et G^2. Le robinet r^3 rend possible le remplissage de G^2 sans qu'il soit nécessaire de toucher au réglage de B. Une trompe permet enfin de chasser l'air au début d'une expérience ou de faire varier la pression au cours d'une opération.

Précautions à observer.

a) *Préparation préalable du catalyseur.* — L'ordre opératoire était au début le suivant. Nous prenions N cm³ de Pd étendu à V cm³ de solution aqueuse : nous ajoutions *p* gr. de composé à hydrogéner, chassions l'atmosphère d'air en faisant le vide plusieurs fois et en remplissant d'hydrogène chaque fois ; puis on lançait l'agita-

teur. Dans le cas des corps solubles dans l'eau, les débuts étaient très irréguliers, les déterminations n'avaient aucune précision et chose plus grave, les vitesses initiales n'étaient jamais les mêmes. Nous avons alors pensé que ces irrégularités étaient dues à ce que l'action de H sur Pd se faisant en présence du composé à réduire $Pd^{n}H^{2}$ est détruit aussitôt formé; les grains n'ont pas le temps



d'acquérir un régime stable. Nous avons alors agité le colloïde pendant 10 minutes avec le gaz, puis seulement ajouté l'accepteur d'hydrogène; les irrégularités ont disparu et les mesures sont devenues fidèles. La planche II montre par comparaison entre les courbes 1 (sans préparation) et 2 (avec préparation) le résultat obtenu.

Dans le cas des composés insolubles dans l'eau, la préparation n'est pas indispensable, car il faut bien que le gaz aille d'abord chercher le colloïde au sein de l'eau pour l'amener à la surface de séparation; les courbes sont en effet régulières. Toutefois, pour plus de sécurité nous avons « préparé » le colloïde comme précédemment.

L'introduction de l'accepteur d'hydrogène se fait de la façon suivante : le col de la fiole est fermé par un bouchon de liège (le caoutchouc est mortel pour le catalyseur) percé d'un trou, obturé lui-même par une tige d'agitateur A. La fiole, mise verticalement est reliée au gazomètre de réserve G; l'agitateur enlevé, on introduit un volume connu de liquide organique à l'aide d'une pipette. Les quelques litres de gaz qui s'écoulent pendant cette opération empêchent l'entrée de l'air.

Il est bien entendu que les plus grandes précautions de propreté doivent être observées pour tous les objets en contact avec le catalyseur, le faible poids de métal le rendant très sensible aux poisons. La fiole doit chaque fois être lavée à l'alcool, puis plusieurs fois à l'eau distillée.

b) *Elimination de la diffusion.* — On ne pourra comparer les vitesses de catalyse qu'à la condition qu'elles ne soient ni masquées ni diminuées par une diffusion trop lente des différents produits vers le lieu de leur utilisation. En particulier le milieu doit toujours être saturé en hydrogène ; il faut donc que la vitesse de dissolution soit très grande. Ce point a été un souci constant dans nos expériences. Pour éviter au maximum une perturbation possible, nous avons choisi une fiole de grand volume par rapport au volume V du liquide mis en œuvre et nous avons réalisé une très grande vitesse d'agitation à l'aide d'une machine spécialement ajustée, produisant 300 secousses doubles et plus, par minute. Dans ces conditions, le mélange n'est plus qu'une émulsion très fine, très homogène, d'eau, de gaz et de gouttelettes organiques tapissées par la pellicule de Pd. Nous pensons que la condition est bien réalisée car la vitesse initiale ne dépend pas du nombre de secousses pourvu qu'elles soient très nombreuses. En outre, à propos de chaque série d'expériences, nous discuterons la question de savoir si nous n'avons pas un résidu de diffusion. Nous verrons qu'il ne reste que peu de chose et seulement dans le cas où les vitesses d'absorption sont très grandes.

Comparaison des résultats.

Nous suivons la marche d'une expérience en construisant la courbe des vitesses en fonction des volumes absorbés et non la courbe des volumes en fonction du temps : la première est beaucoup plus suggestive. Pour cela, les temps d'absorption sont notés tous les 10, 20 50 cm^3 selon le cas et la courbe est construite en plaçant le point correspondant au milieu de l'intervalle de deux lectures.

L'expérience nous a très vite appris que l'on ne pouvait comparer que les vitesses initiales. Elles seules veulent dire quelque chose, elles seules sont reproductibles aussi souvent que l'on veut. En effet, dans deux opérations effectuées dans des conditions aussi identiques que possible, les courbes ne sont pas superposables, mais elles partent toujours du même point initial.

Nous ne savons pas à quoi est due cette divergence, nous reviendrons plus tard sur ce point. Nous pensons que la préparation a pour but de former Pd^nH^2 avec un facteur n toujours le même quand les conditions initiales sont toujours les mêmes. Puis pendant la catalyse, n varie — croît ou décroît — ce qui donne des courbes de formes variées — courbes qui descendent ou qui montent — mais ayant un même point initial.

Nous ne savons pas pourquoi n varie. La vitesse d'agitation joue un rôle car si on fait croître le nombre de secousses, la courbe se relève mais elle ne suit que lentement la variation de la vitesse

d'agitation. Ce retard de l'effet sur la cause montre qu'il ne s'agit pas d'une dissolution plus rapide de l'hydrogène mais bien d'une variation de n. Nous avons dit d'ailleurs plus haut que la vitesse initiale ne dépend pas du nombre de secousses ; c'est là pour nous l'essentiel.

Nous construisons donc les courbes de vitesses, nous les prolongeons par extrapolation jusqu'à l'axe des coordonnées pour avoir la vitesse initiale. Cette extrapolation est rendue beaucoup plus commode par l'emploi d'une vitesse d'agitation constante : elle évite les irrégularités dont nous parlions plus haut. Aussi nous sommes-nous astreints, au bout d'un certain temps, à maintenir fixe le nombre des secousses par minute.

Résultats expérimentaux.

Nous allons donner plusieurs séries d'expériences effectuées dans des conditions différentes, elles ne font donc pas double emploi. Dans la première il n'y a que l'eau et l'accepteur d'hydrogène ; dans la seconde nous avons ajouté un solvant de façon à quintupler ou décupler le volume de la phase organique ; dans la troisième nous avons employé un catalyseur très peu actif (environ trois fois moins). Ces conditions différentes nous seront précieuses dans la discussion.

Nous n'avons pas cru devoir reproduire dans ce mémoire le détail de toutes les déterminations expérimentales. Nous donnons seulement, à titre d'exemple, la deuxième série des mesures à volume constant et concentration variable sur la *figure* 2, où l'on n'a tracé que le début des courbes d'hydrogénation. Les numéros des courbes correspondent aux numéros des tableaux n° 4, 5 et 6.

Nous appellerons dorénavant W la vitesse initiale, V le volume d'eau total, N le nombre de cm³ de la solution mère de catalyseur, $C = \frac{N}{V}$ la concentration en métal. Le poids d'accepteur d'hydrogène est invariable d'une expérience à l'autre pour un même composé.

Expériences à volume constant et concentration variable.

Première série. Catalyseur P^1, $V = 100$ cm³.

Tableau n° 1. Alcool allylique :

Volume de catalyseur...	1	2,5	5	10	15
Vitesse de catalyse.....	550	1060	1670	2140	2520
Rapport $\frac{W}{N}$	550	530	335	214	168

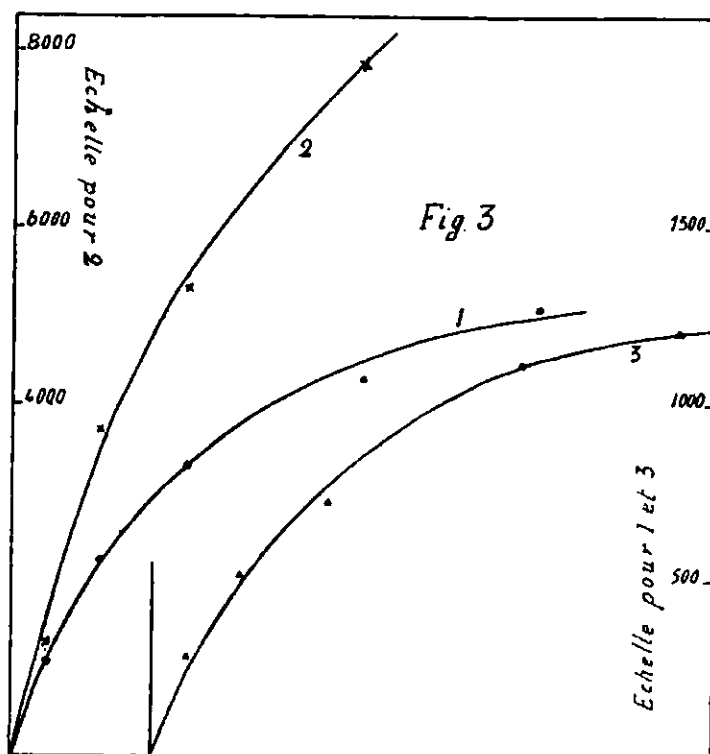
Tableau n° 2. Alcool acétylénique $(CH^3)^2$-C(OH)-C≡CH :

Volume de catalyseur...	1	2,5	5	10
Vitesse de catalyse.....	1300	3700	5300	7900
Rapport $\frac{W}{N}$	1300	1480	1060	790

Tableau n° 3. Phényl-acétylène :

Volume de catalyseur...	1	2,5	5	10,5	15
Vitesse de catalyse.....	570	1040	1450	2230	2400
Rapport $\frac{W}{N}$	570	520	290	210	160

La *figure* 3 donne la variation de W en fonction de N; courbe n° 1* : alcool allylique; courbe n° 2 : alcool acétylénique (échelle moitié des deux autres); courbe n° 3* : phényl-acétylène.



Deuxième série. Catalyseur P^4, $V = 100$ cm³.

Tableau n° 4. Phényl-acétylène (déterminations expérimentales de la ligure 2) :

Volume de catalyseur...	5	10	15	20
Vitesse de catalyse.....	1460	2280	2800	2960
Rapport $\frac{W}{N}$	292	228	187	148

Tableau n° 5. Phényl-acétylène + 25 cm³ de cyclohexane (déterminations expérimentales de la figure 2) :

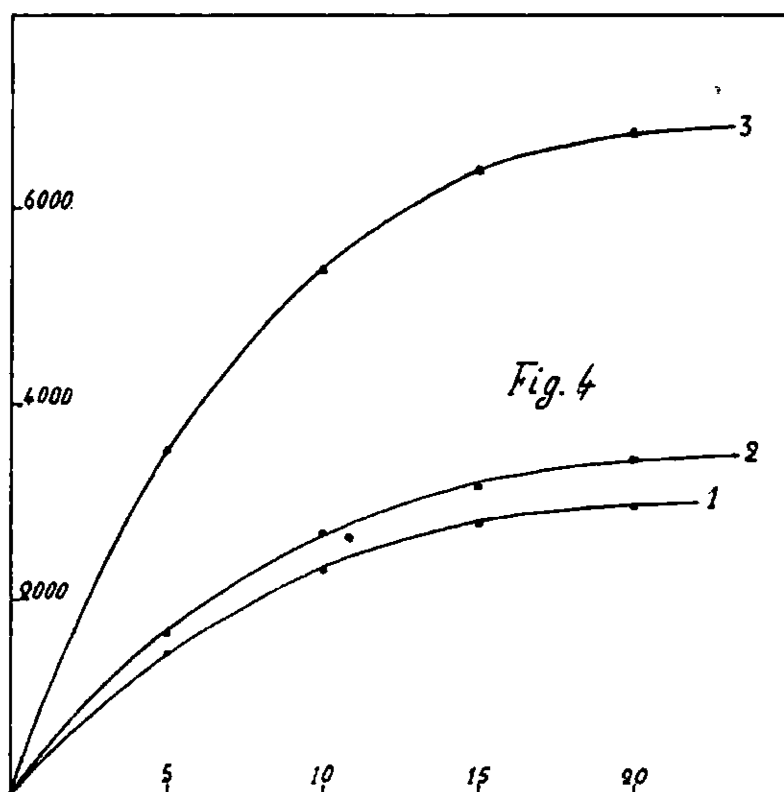
Volume de catalyseur...	5	10	18	20
Vitesse de catalyse.....	1660	2680	3150	3450
Rapport $\frac{W}{N}$	332	268	210	172

(*) Les ordonnées correspondant aux courbes 1 et 3 de la *fig.* 3, doivent être multipliées par 2.

Tableau n° 6. Octynoate de méthyle (4 gr. + 25 cm³ de cyclohexane déterminations expérimentales de la figure 2) :

Volume de catalyseur...	5	10	15	20
Vitesse de catalyse	3750	5400	6410	6800
Rapport $\frac{W}{N}$	750	540	429	340

La *figure* 4 résume la variation de W en fonction de N; courbe n° 1 : phényl-acétylène seul; courbe n° 2 : phényl-acétylène avec cyclohexane ; courbe n° 3 : octynoate de méthyle.



Troisième série. Catalyseur P^6 (très peu actif), V = 100 cm³.

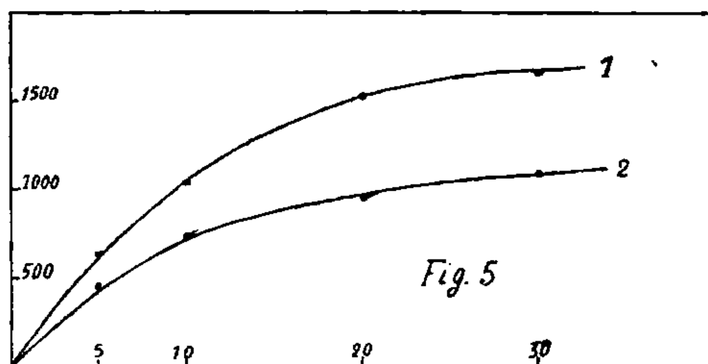
Tableau n° 7. Alcool allylique :

Volume de catalyseur...	5	10	20	30
Vitesse de catalyse	620	1020	1530	1660
Rapport $\frac{W}{N}$	124	102	76,5	55

Tableau n° 8. Phényl-acétylène :

Volume de catalyseur...	5	10	15	20
Vitesse de catalyse	460	740	950	1100
Rapport $\frac{W}{N}$	92	74	63	55

Les courbes de la *figure* 5 résument la variation de W en fonction de N; courbe n° 1 : alcool allylique; courbe n° 2 : phényl-acétylène.



Expériences à concentration constante.

Au lieu d'étendre toujours au même volume V 100 cm³, nous avons, dans les expériences suivantes, laissé constant le rapport $\frac{N}{V}$.

Première série. Catalyseur P².

Tableau n° 9. Alcool allylique :

Volume de catalyseur...	5	10	15	20
Volume total...........	50	100	120	200
Vitesse de catalyse.....	980	1850	2750	3650
Rapport $\frac{W}{N}$	195	185	183	183

Tableau n° 10. Phényl-acétylène :

Volume de catalyseur...	5	10	20
Volume total...........	50	100	200
Vitesse de catalyse.....	1000	2000	3900
Rapport $\frac{W}{N}$	200	200	195

Deuxième série. Catalyseur P⁴.

Tableau n° 11. Phényl-acétylène, et phényl-acétylène + 20 cm³ cyclohexane :

	Phényl-acétylène		Phényl-acétylène + 20 cm³ cyclohexane	
Volume de catalyseur...	10	20	10	20
Volume total...........	100	200	100	200
Vitesse de catalyse.....	2280	4450	2680	5150
Rapport $\frac{W}{N}$	328	223	268	257

Discussion des résultats.

Les tableaux précédents montrent immédiatement que le rapport $\frac{W}{N}$ n'est constant que dans les expériences à volume constant. Dans celles où nous étendons à volume constant des poids

variables d'un même échantillon de palladium, la vitesse de catalyse est loin d'être proportionnelle à la masse de catalyseur; elle croî notablement moins vite, et les courbes des figures 3, 4 et 5 montre qu'elle tend manifestement vers une limite. Avant de chercher expliquer l'origine de cette limite, nous allons comparer les courbe correspondant à un même échantillon.

Comparaison des résultats de la première série. — Il est éviden par le simple aspect de la figure 3, que les différentes courbe $W = f(N)$ ont un grand degré de parenté. Portons-les sur u même graphique en conservant pour les trois la même échelle de abscisses, mais en choisissant pour chacune d'elle une échelle de ordonnées telle qu'elles aient un point commun. Nous avons choi le point $N = 10$ cm³ et fixé arbitrairement à 1000 l'ordonnée commune aux trois courbes; les facteurs de réduction seront indiqué dans la dernière colonne des tableaux. Nous aurons ainsi :

Tableau 12 (4).

						Rapport d réductior
Volume de catalyseur...	1	2,5	5	10	15	
Alcool allylique.........	245	472	745	1000	1110	0,445
Alcool acétylénique.....	210	435	690	1000		0,126
Phényl-acétylène........	229	456	715	1000	1090	0,451

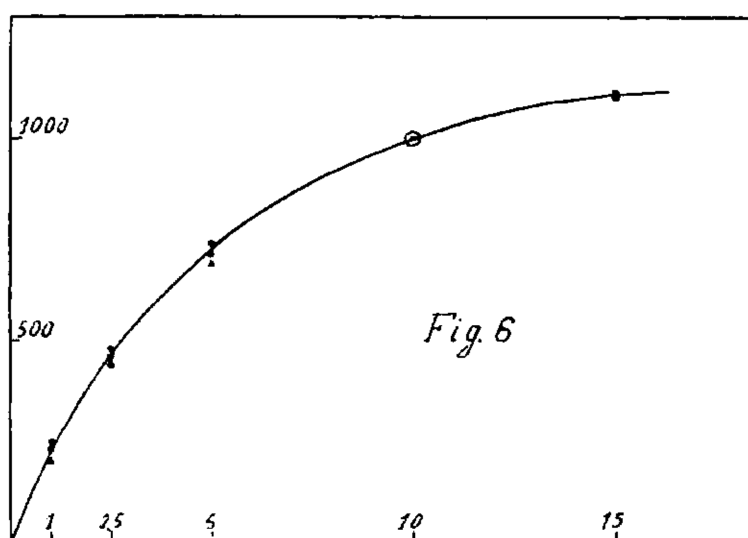


Fig. 6

La *figure* 6 représente le graphique commun : il est évident qu l'on peut considérer les différentes courbes comme confondues. Nous arrivons alors au résultat important suivant : *la loi de variation* $W = f(N)$, *de la vitesse en fonction de la quantité de catalyseur, est la même pour les trois corps, malgré des différence importantes dans leur nature et dans les conditions de la catalyse*, puisque deux d'entre eux sont solubles dans l'eau mais s'hydrogènent avec des vitesses très différentes (de 1 à 3), et que le troisième est insoluble.

(4) Les nombres qui ont servi à l'établissement de ce tableau, sont non pas les mesures brutes, mais les nombres lus, par interpolatio sur les courbes de la figure 3. Les autres séries étant plus précises une pareille interpolation ne sera pas nécessaire, elle ne change d'ailleurs rien aux résultats.

La vitesse de catalyse peut donc se mettre sous la forme :

$$W = k.U(N,V)$$

où U est une fonction du poids de métal et du volume initial de la phase aqueuse, fonction variable avec l'échantillon, *mais indépendante de l'accepteur d'hydrogène.* Seul k varie avec la nature de ce dernier.

La fonction U s'appellera désormais la fonction de vitesse, sa variation quand $V = 100$ cm³, est donnée par la courbe moyenne de la figure 6.

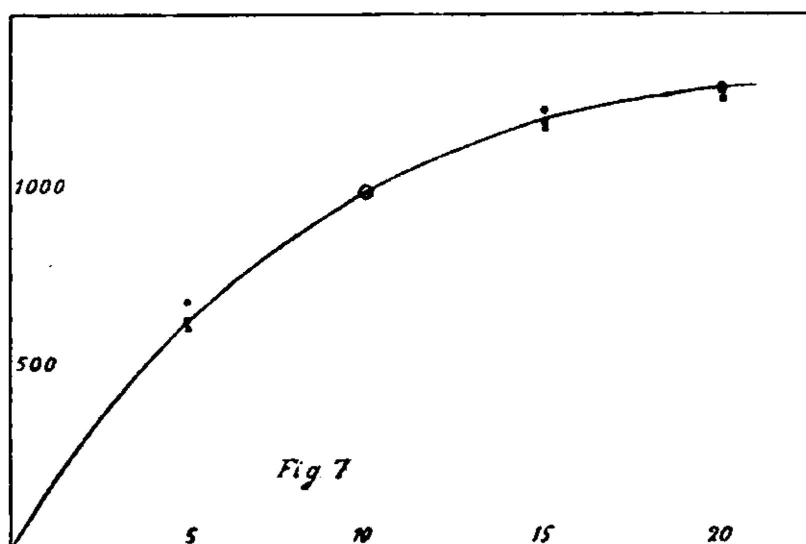
Volume du catalyseur	1	2,5	5	10	15
U	230	465	720	1000	1110

Les coefficients k seront pour : l'alcool allylique $k = 2{,}25$ pour l'alcool acétylénique $k = 7{,}93$; pour le phényl-acétylène $k = 2{,}22$.

Comparaison des résultats de la deuxième série. En opérant exactement comme pour la première série nous aurons le :

Tableau 13 :

Volume de catalyseur	5	10	15	20	Rapport de réduction
Phényl-acétylène seul	640	1000	1230	1300	0,438
Phényl-acétylène + cyclohexane.	620	1000	1180	1290	0,378
Octynoate + cyclohexane	690	1000	1190	1270	0,185



La *figure* 7 représente le graphique commun. On y retrouve le résultat précédent avec une précision meilleure. La fonction de vitesse prend les valeurs suivantes :

Volume de catalyseur....	5	10	15	20
U	640	1000	1210	1295

Comparaison des résultats de la troisième série.

Tableau 14.

						Rapport de réduction
Volume de catalyseur...	5	10	15	20	30	
Alcool allylique.........	610	1000		1500	1630	0,98
Phényl-acétylène........	620	1000	1280	1490		1,35

On trouve toujours le même résultat. La fonction de vitesse prend les valeurs :

Volume de catalyseur	5	10	15	20	30
U...........................	610	1000	1295	1490	1620

Interprétation.

Le résultat des expériences précédentes :

$$W = k.U(N,V)$$

ne peut s'expliquer que par l'intervention d'une cause indépendante à la fois du composé organique et des conditions de la catalyse, et qui impose la forme de la fonction de vitesse.

Il est évident qu'un phénomène de diffusion, diffusion de l'hydrogène dans la phase aqueuse, serait indépendant de l'accepteur et des conditions de la catalyse. Nous discuterons plus loin cette hypothèse et nous verrons qu'elle doit être rejetée.

Reste un phénomène intéressant l'activité du catalyseur lui-même.

Activité du catalyseur. — Ce sera la valeur de la fonction de vitesse U rapportée à l'unité de quantité de catalyseur — un cm³ — de la solution mère :

$$A = \frac{U(N,V)}{N}$$

Cette activité sera bien indépendante de l'accepteur et variable avec U et V.

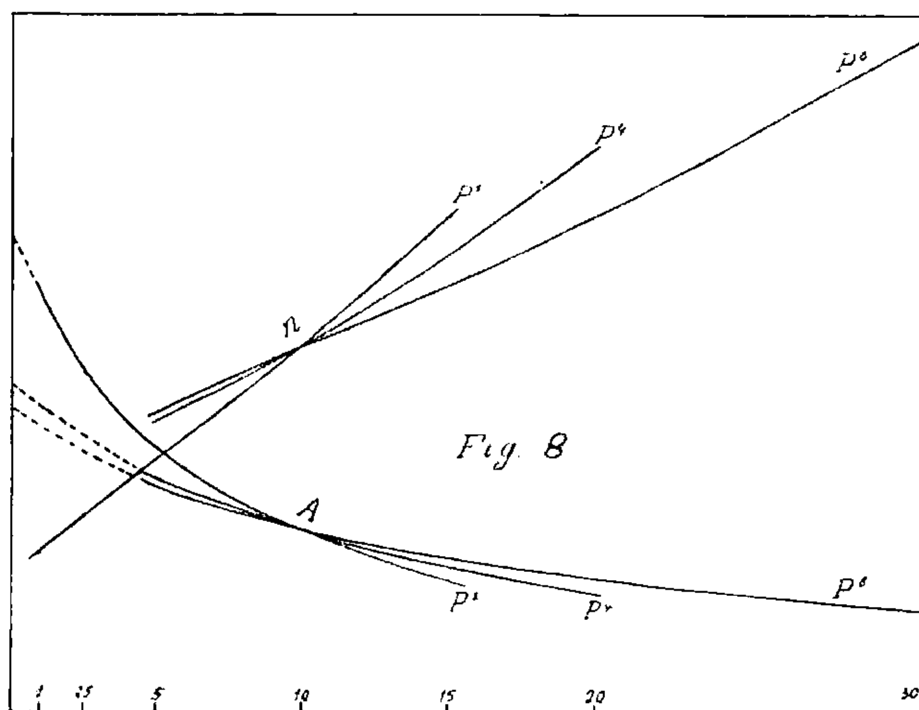
Il faut chercher l'origine de la variation de l'activité dans la modification initiale du palladium colloïdal par l'hydrogène. Nous avons vu, en effet, que le premier rôle de l'hydrogène est de former des petits grains avec le sol aqueux ; nous avons supposé qu'il s'agissait d'une combinaison Pd^nH^2. Tous les grains venant ensuite former une pellicule *orientée*, la vitesse de catalyse doit être proportionnelle à la surface de la pellicule. Si les grains Pd^nH^2 avaient toujours la même dimension (valeur constante de n), cette surface serait proportionnelle au poids de palladium ; la vitesse lui serait aussi proportionnelle. Nos expériences montrent qu'il n'en est rien ; cela revient à dire que la dimension des grains n'est pas constante ; que leur grosseur croît avec la concentration du colloïde initial. Nos courbes permettent donc de mesurer la variation de n de Pd^nH^2. Il est évident que la grosseur des grains est inversement proportionnelle à l'activité :

$$n = \frac{k'}{A} = k' \frac{N}{U(N,V)}$$

Les tableaux suivants donnent la variation de A et de n pour les trois catalyseurs. Puisqu'il s'agit de variation relative, on se rappelle que nous avons fixé arbitrairement à 1000 la valeur de la fonction U pour N=10 cm³. Nous aurons 100 pour l'activité et nous prendrons la grosseur des grains égale à 1 pour cette quantité de métal.

Tableau n° 15.

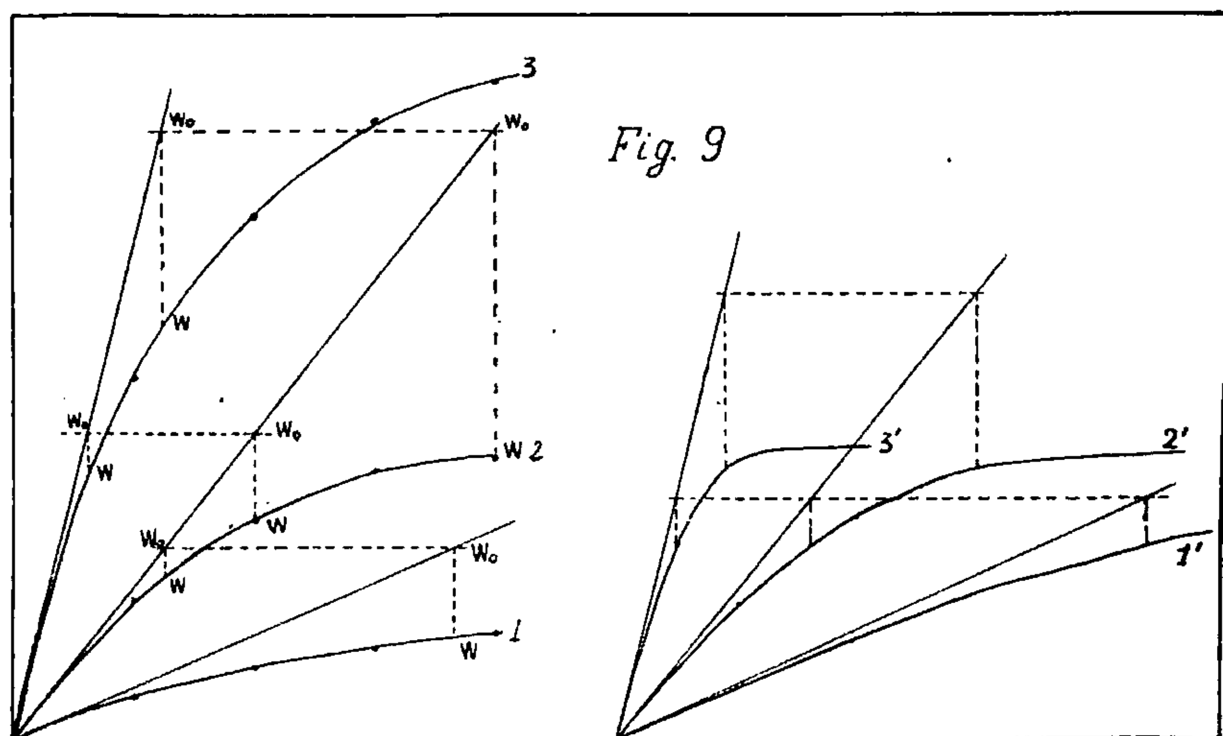
Volume de catalyseur.		1	2,5	5	10	15	20	30
A.	Catalyseur P^1....	230	185	144	100	74		
	Catalyseur P^4....			126	100	80	65	
	Catalyseur P^6 . .			123	100	85	75	54,5
n..	Catalyseur P^1....	0,44	0,54	0,70	1	1,35		
	Catalyseur P^4....	0		0,80	1	1,25	1,54	
	Catalyseur P^6....			0,82	1	1,18	1,34	1,83



La *figure* 8 résume ce tableau et nous donne l'allure de A et de n en fonction de N quand V = 100 cm³.

Discussion de l'hypothèse de la diffusion. Prenons un volume d'eau constant et égal à 100 cm³, et plaçons nous dans le cas d'un composé soluble dans l'eau (catalyseur uniformément dispersé). Dire que la vitesse de diffusion intervient c'est dire que, dans l'eau, la pression du gaz est plus petite que la pression atmosphérique. La vitesse de catalyse qui serait W_0 sous 760 mm., n'est que W sous la pression réelle plus faible. A chaque instant il s'établirait un équilibre entre la demande en hydrogène caractérisée par la vitesse W_0 et la vitesse de dissolution. Il est évident que cet équilibre dépendra uniquement de la valeur absolue de la demande en hydrogène, c'est à dire que $\frac{W}{W_0}$ dépendra uniquement de W_0, quelle

que soit l'activité du catalyseur, quel que soit n, quel que soi l'accepteur. Or ceci est loin d'être réalisé; les courbes $W = f(N, V$ auraient une allure tout à fait différente de celles qu'elles ont réellement. Nous avons matérialisé cette divergence sur la *figure* 9



A gauche sont trois courbes réelles choisies sur les figures 3, 4 et 5; la vitesse théorique W_0 serait représentée par les droites tangentes à l'origine. A droite sont tracées les mêmes courbes dans l'hypothèse de la diffusion $\left(\frac{W}{W_0} = f(W_0)\right)$; nous leur avons laissé le même W_0, c'est-à-dire les mêmes tangentes à l'origine et, puisqu'il s'agit de comparer des vitesses relatives, nous avons laissé à 2′ l'allure de 2.

Le même raisonnement s'applique aussi au cas où il y a deux phases liquides; on remplacerait simplement les mots : demande par cm^3 par : demande par cm^2 de surface de pellicule.

Dans cette hypothèse, la limite serait la vitesse limite de dissolution de l'hydrogène, elle serait la même pour les composés à *hydrogénation rapide* (octynoate et alcool acétylénique) et pour les composés à *hydrogénation lente* (alcool allylique et phényl-acétylène); elle serait encore la même avec un catalyseur très peu actif (P^6), ce qui est en contradiction absolue avec l'expérience.

Autres phénomènes de diffusion. — Deux autres phénomènes de diffusion pourraient être invoqués : diffusion de l'hydrogène dans la phase organique, ou diffusion de l'accepteur vers le catalyseur.

La première de ces deux éventualités est en contradiction avec les observations suivantes : la vitesse varie quand, laissant constant le volume de la phase organique, on fait varier celui de la phase aqueuse (comparaison des expériences à volume et à concentration constants); mais elle ne change pas quand on fait varier le volume de la phase organique en faisant varier le poids d'accepteur

(résultat tiré d'un mémoire prochain) : le contraire devrait exactement se produire.

Reste la diffusion de l'accepteur vers le catalyseur. Un effet de ce genre devrait avoir d'autant plus d'importance que la concentration en accepteur serait plus faible. Or les expériences de la deuxième série montrent que la dilution du phényl-acétylène dans 5 fois son volume de cyclohexane augmente la vitesse, bien que la concentration diminue. De même nous montrerons dans un mémoire prochain que la vitesse reste, au cours de la catalyse, indépendante du poids de matière qui reste à hydrogéner.

Stabilité de la combinaison Palladium-hydrogène.

Il se forme donc entre le métal et l'hydrogène une combinaison Pd^nH^2 dont la dimension des grains dépend de la concentration du colloïde au moment du premier contact entre le gaz et le colloïde. Nous montrerons par la suite, qu'elle dépend aussi de la concentration en hydrogène.

Nous allons étudier, maintenant, la stabilité de cette combinaison. Pour cela nous prenons N cm³, nous étendons au volume V, nous préparons Pd^nH^2 par agitation avec l'hydrogène, puis nous ajoutons l'accepteur et une certaine quantité d'eau de façon à faire passer le volume de V à V'. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

1° *Accepteur soluble dans l'eau.* — Alcool allylique.

N = 5, préparé dans 50, sans addition d'eau V = V' = 50.	W = 970
N = 5, préparé dans 50, étendu à 200 V = 50, V' = 200.	W = 970
N = 5, préparé dans 200, sans add. d'eau V = V' = 200.	W = 1820

L'activité du catalyseur n'est donc pas modifiée par la dilution au moment de l'hydrogénation.

2° *Accepteur insoluble.* — Phényl-acétylène. Catalyseur P^4.

N = 20, préparé dans 100, sans addition, V = V' = 100.	W = 2950
N = 20, préparé dans 100, étendu à 200, V = 100, V' = 200.	W = 4450
N = 20, préparé dans 200, sans addition, V = V' = 200.	W = 4450

Le résultat est, ici, inverse du précédent : quand on étend d'eau au moment de l'emploi, la dilution finale compte seule.

La contradiction entre ces deux expériences n'est qu'apparente, elle s'explique très bien par la différence des conditions expérimentales. La seconde prouve que la combinaison Pd^nH^2 est réversible. On avait bien une valeur de *n* fonction de la concentration quand on a dilué, mais, pour hydrogéner, il faut rassembler en pellicule les grains dispersés dans l'eau. Pendant cette opération *n* évolue vers la valeur correspondant à la nouvelle concentration.

Au contraire, dans la première la valeur de *n* étant fixée par la préparation, on ajoute l'accepteur d'hydrogène qui se diffuse immédiatement dans tout le milieu et se fixe sur Pd^nH^2 pour donner le

complexe Pd^nH^2 – molécule organique : la dilution ne fait pl évoluer Pd^nH^2 parce qu'il est engagé dans une autre combinaiso

Les expériences suivantes viennent confirmer cette façon de voi Nous avons rappelé au début de ce mémoire que la pellicule à l surface de séparation des phases aqueuse-organique, pouvait s faire par le seul effet de l'hydrogène, en l'absence d'accepteur. No avons profité de cette remarque pour former la pellicule sous u dilution V, avant d'étendre au volume V'. Pour cela nous « prép rous » pendant dix minutes en présence de cyclohexane : la pell cule se forme, nous diluons à V', ajoutons le composé organique e hydrogénons. Nous supprimons donc, en partie tout au moins, l période dangereuse pour la grosseur des grains Pd^nH^2.

Voici les déterminations expérimentales. — Catalyseur P^5.

1°. — Cyclohexane 25 cm³ + phényl-acétylène.

N = 20	V = 100	V' = 100	W = 4000
N = 20	V = 100	V' = 200	W = 4550
N = 20	V = 200	V' = 200	W = 5600

2°. — Cyclohexane 25 cm³ + octynoate de méthyle.

N = 20	V = 100	V' = 100	W = 6800
N = 20	V = 100	V' = 200	W = 7100
N = 20	V = 200	V' = 200	W = 7900

Le résultat est donc conforme à nos prévisions : l'activité vari encore un peu quand on dilue, mais beaucoup moins qu'auparavan Nous avons réussi à fixer Pd^nH^2 dans le premier tiers de son év lution régressive.

En résumé, ces dernières expériences nous sont précieuses pou la connaissance de la combinaison Pd^nH^2. Elles nous apprenne que cette *combinaison est réversible*, en ce sens que le coefficie d'agrégation n'est qu'une fonction réversible de la concentratio Elle n'est pas instantanément réversible.

Les expériences des chapitres précédents nous montraient bi une modification du catalyseur fonction de la concentration, ma elles ne nous indiquaient pas avec certitude qu'elle était due l'hydrogène. Celles-ci nous le prouvent puisqu'on peut, ultérieure ment, faire changer la concentration sans changer l'activité.

Enfin elles nous montrent, ce qui avait été vu qualitativeme que Pd^nH^2 devient beaucoup plus stable quand il est surcharg d'une molécule organique. C'est une confirmation de l'existenc d'un complexe Pd^nH^2- molécule organique.

Représentation analytique de l'activité en fonction de la concentration en métal.

Nous avons vu que le coefficient d'agrégation n varie à peu prè linéairement en fonction de N. On pourrait donc prendre pour A = $\frac{k}{n}$ une fonction hyperbolique. La coïncidence avec l'expérience n serait pas bonne ; nous avons préféré une autre expression.

Expériences à volume constant.

Catalyseur P^1. Nous allons d'abord chercher à représenter sa fonction de vitesse U(N,V) dont la variation, quand V = 100, est donnée par la courbe de la figure 6.

Une formule de la forme :

$$U = a'\left(1 - e^{-bN}\right)$$

convient bien pour cette courbe. Pour éviter les logarithmes népériens nous prendrons :

$$U = a\left(1 - 10^{-bN}\right)$$

Pour déterminer les coefficients a et b nous ferons passer cette fonction théorique par les points N = 2,5 ; U = 465, et N 15; U = 1110 :

D'où :
$$465 = a\left(1 - 10^{-b.2,5}\right) \qquad 1110 = a\left(1 - 10^{-b.15}\right)$$

$$1 - \frac{465}{a} = 10^{-b.2,5} \qquad 1 - \frac{1110}{a} = 10^{-b.15}$$

$$-2,5.b = \log.\left(1 - \frac{465}{a}\right) \qquad -15.b = \log.\left(1 - \frac{1110}{a}\right)$$

$$\frac{15}{2,5}\log.\left(1 - \frac{465}{a}\right) = \log.\left(1 - \frac{1110}{a}\right)$$

Nous aurons a en prenant l'intersection des deux courbes :

$$y_1 = \frac{15}{2,5}\log.\left(1 - \frac{465}{a}\right) \qquad \text{et} \qquad y_2 = \log.\left(1 - \frac{1110}{a}\right)$$

cela donne : $a = 1120$

d'où :
$$b = \frac{1}{2,5}\log.\left(1 - \frac{465}{1180}\right) \qquad b = 0,087$$

Finalement :

$$U = 1180\left(1 - 10^{-0,087.N}\right)$$

Comparaison des vitesses calculées avec les vitesses expérimentales :

N.................	1	2,5	5	10	15
U expérimentale...	230	**465**	730	1000	**1110**
U calculée.........	216	**465**	750	1015	**1110**

L'accord est donc très satisfaisant. Il en est de même pour les catalyseurs des deux autres séries.

Catalyseur P^4 (deuxième série).

En faisant coïncider les points N = 5 et N = 15, on trouve que :

$$U = 1485\left(1 - 10^{-0,0245.N}\right)$$

la comparaison avec l'expérience donne :

N........................	**5**	10	15	20
U expérimentale.........	**640**	1000	**1210**	1295
U calculée...............	**640**	1005	**1210**	1320

Catalyseur P^6 (troisième série).

On fait coïncider les points N = 5 et N = 30, on trouve que :

$$U = 1790(1 - 10^{-0,0363.N})$$

la comparaison avec l'expérience donne :

N	5	10	15	20	30
U expérimentale	**610**	1000	1295	1490	**1620**
U calculée	**610**	1015	1290	1470	**1620**

Formule générale.

Faisons maintenant intervenir les expériences à concentrations constantes qui exigent que $U = k.N$ quand $C = \frac{N}{V}$ = constante. Ceci nous conduit à prendre pour a et b, fonctions de V :

$$a = a'V = a' \cdot \frac{N}{C} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{V}{p'} = b' \cdot \frac{C}{N}$$

d'où :

$$U = a'.V\left(1 - 10^{-b'\frac{N}{V}}\right) \qquad \text{ou bien} \qquad U = a' \cdot \frac{N}{C}\left(1 - 10^{-b'.C}\right)$$

pour mettre en évidence soit V soit C.

Les formules numériques précédentes correspondant au cas où $V = 100$ il est évident que : $a' = \frac{a}{100}$ et $b' = 100\, b$, ce qui donne pour P^1 par exemple :

$$U = 11,80 \cdot \frac{N}{C}\left(1 - 10^{-8,7.C}\right)$$

Activité.

C'est le rapport $\frac{U}{N}$, d'où :

$$A = a' \frac{1 - 10^{-b'.C}}{C}$$

où, rappelons-le, C est le rapport du volume de solution-mère employé au volume aqueux total et $a' = 11,80$, $b' = 8,7$ pour le catalyseur P^1 ; $a' = 14,85$, $b' = 2,45$ pour P^4 ; et $a' = 17,9$, $b' = 3,65$ pour P^6.

Connaissant l'activité pour une concentration C on aura la fonction de vitesse en multipliant par le nombre de cm^3 de solution-mère, et la vitesse de catalyse pour chaque composé en divisant par les coefficients des tableaux 12, 13 et 14.

3e Partie. — Influence de la pression de l'hydrogène pendant la préparation sur l'activité du catalyseur.

Si vraiment il y a interaction de l'hydrogène et du métal, il fallait s'attendre a priori à trouver que la concentration de l'hydrogène dans le milieu doit avoir, elle aussi, une influence sur l'activité du catalyseur. De même que, à pression constante, nous avons appelé

activité du catalyseur la fonction par uuité de quantité de catalyseur, nous pourrons à concentration et à poids constants en métal, définir l'activité comme la fonction de vitesse rapportée à une pression fixe.

Nous aurions donc « préparé » le colloïde par agitation avec l'hydrogène sous une pression b puis effectué l'hydrogénation sous cette même pression. Nous aurions eu alors une mesure de l'activité en multipliant la vitesse de catalyse par $\frac{760}{h}$ de manière à la ramener toujours à pression constante. Ceci aurait supposé que, en cours de catalyse, la vitesse est proportionnelle à la pression de même que, à concentration constante, la vitesse est proportionnelle au poids de métal. Or ceci n'est pas exactement réalisé, ainsi qu'on le verra dans un prochain mémoire.

Nous avons dû d'ailleurs renoncer à ce mode opératoire pour une autre raison : la zone des pressions intéressantes est celle des très basses pressions et dans cette zone les mesures n'ont qu'une très faible précision. Nous avons alors adopté la technique suivante : nous « préparons » le colloïde sous la pression variable h, nous ajoutons l'accepteur et hydrogénons sous la pression atmosphérique. La vitesse initiale donne encore la mesure de l'activité à condition que la variation de pression ultérieure ne modifie pas l'activité due au premier contact, autrement dit que l'action de l'hydrogène sur le palladium ne soit pas trop rapidement réversible.

Au début nous n'avons rien trouvé, en faisant varier la pression de 760 à 50 mm. Cet échec pouvait être dû à une réversibilité trop rapide. Nous avons eu alors l'idée qu'on trouverait quelque chose en se plaçant à des concentrations en hydrogène du même ordre de grandeur que celles employées pour le métal.

Il faut des pressions très faibles; nous avons, en effet, estimé autrefois l'épaisseur de la pellicule à 100 atomes, c'est-à-dire que le n de Pd^nH^2 est de l'ordre de 100. Donc quand dans 100 cm³ d'eau nous mettons 5 cm³ de solution-mère, soit environ 5 mgr. de palladium, cela représente $\frac{5.10^{-3}}{106}$ atomes-gr. de métal ou $\frac{5.10^{-5}}{106}$ groupements Pd^n. A 25°, 100 cm³ d'eau dissolvent 1,7 cm³ d'hydrogène sous la pression atmosphérique, soit $\frac{1,7.273.h}{298.22400}$ mol-gr. sous la pression h. Nous aurons des concentrations égales pour $h =$ 0,0067 atmosphère soit 5 mm. de mercure.

Nous avons alors cherché à faire les préparations sous des pressions aussi faibles. Nos prévisions ont été couronnées de succès : aux environs de 5 mm. l'activité du catalyseur est d'autant plus *grande* que la pression est plus *petite*.

Voici le détail des expériences où nous sommes descendus jusqu'à 0,66 mm. pendant la préparation. Si bonne qu'ait été l'étanchéité de nos appareils, nous ne pouvions songer à réaliser à l'intérieur de la fiole une pression absolue aussi basse; les moindres fuites auraient pris une importance énorme et d'ailleurs nous avons des liquides qui ont une tension de vapeur. Nous avons tourné la difficulté en diluant l'hydrogène d'azote bien privé d'oxygène dans un rapport

connu. La pression totale était d'environ 40 mm. de mercure et le rapport $\frac{H}{H+N}$ variable entre 1 et $\frac{1}{50}$.

Description d'une opération. On remplit par r^3 le gasomètre G^2 du mélange H + N en commençant par introduire V cm³ du gaz léger et en complétant à un litre par de l'azote ; on conserve de la précision aux très fortes dilutions en les effectuant en deux temps : d'abord au $\frac{1}{5}$ dans un gazomètre auxiliaire, puis dilution définitive dans G^2. On ferme ensuite r^3 et on règle le barboteur à la hauteur convenable ; la fiole à catalyse étant ajustée, on fait le vide puis on remplit sous la pression h avec le mélange de G^2 à travers le barboteur ; on recommence ceci plusieurs fois. Enfin G^2 étant ouvert on laisse une faible communication avec la trompe, de façon qu'il y ait pendant toute la préparation un léger barbotage du mélange à travers le mercure et on lance la machine à secousses. Cette façon d'opérer sous courant continu a l'avantage d'éliminer de petites rentrées d'air s'il y en a et de les éliminer même dans la fiole, car la pression h varie un peu à chaque bulle : le mélange de la fiole est renouvelé par détentes et compressions alternatives.

Après un quart d'heure on arrête la machine, on fait le vide rapidement, on remplit d'hydrogène sous la pression atmosphérique et on ajoute l'accepteur. Les lectures sont faites avec G^1.

Comme dans le cas des expériences à concentration variable, nous ne donnerons pas toutes les déterminations expérimentales, mais seulement à titre d'exemple, celles de la première série sur la *figure* 10. Les numéros des courbes correspondent aux numéros du

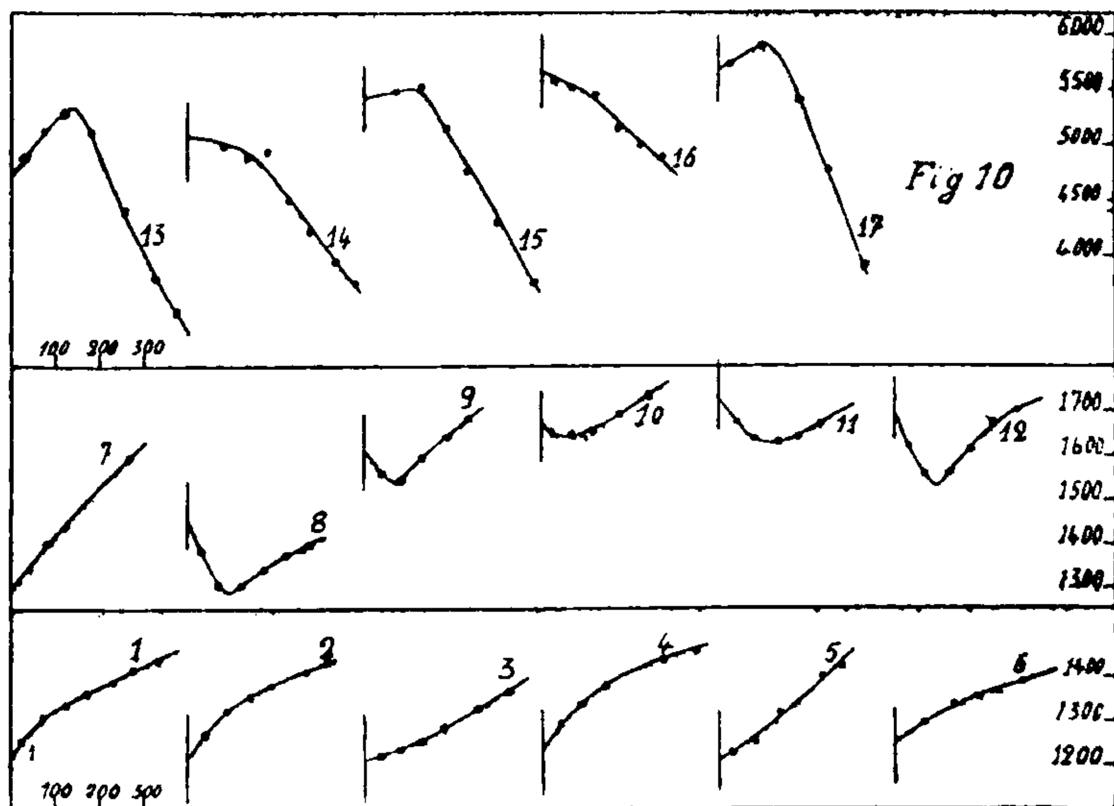


tableau n° 16. On trouvera plus loin, au paragraphe « réversibilité

de la combinaison », un deuxième exemple relatif au phényl-acétylène avec le catalyseur P^5 de la deuxième série, figure 13.

Première série. Catalyseur P^3 (solution-mère environ deux fois plus diluée que les autres). Déterminations expérimentales sur la figure 13.

Tableau n° 16.

Phényl acétylène ; N = 5 cm³ V = 100 cm³ C = 0,05

Pressions...........	794	694	550	458	354	39
Vitesses............	1220	1210	1210	1230	1210	1250
Courbes n°.........	1	2	3	4	5	6
Pressions...........	18	8,2	3,7	2,6	0,76	0,66
Vitesses............	1301	1440	1610	1670	1730	1900
Courbes n°.........	7	8	9	10	11	12

Octynoate de méthyle ; N = 2,5 V = 50 C = 0,05

Pressions...........	760	8,2	4,2	1,22	0,64
Vitesses............	4700	5100	5450	5700	5700
Courbes n°.........	13	14	15	16	17

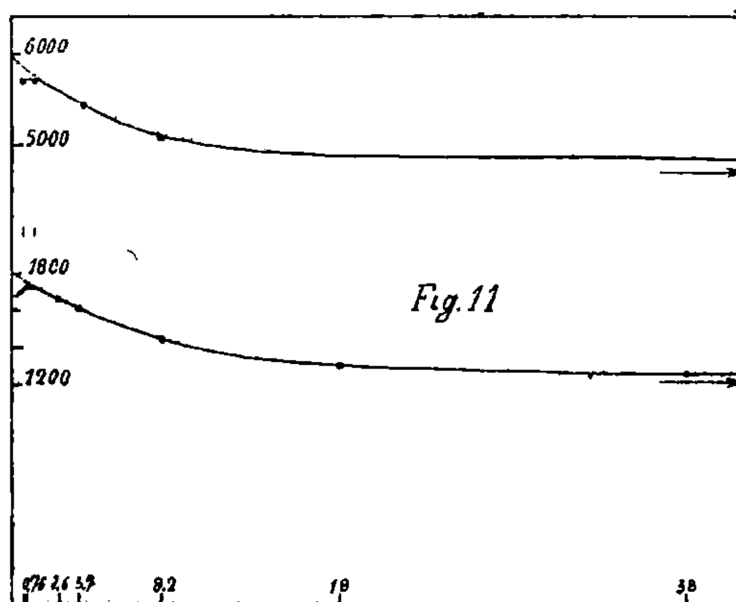


Fig. 11

La *figure* 11 montre l'allure de la variation de l'activité en fonction de la pression de préparation. Il eut fallu retrancher de la pression H + N la tension de vapeur des liquides de la fiole, tension voisine de 25 mm. H + N étant voisin de 50 mm., cela reviendrait à réduire toutes les pressions à partir de 39 mm. dans le rapport $\frac{15}{40}$. La correction serait trop forte, ainsi que l'a montré une mesure où N + H était égal à 25 mm. Dans l'incertitude nous n'avons pas corrigé ; les indications de pression n'ont donc qu'une valeur relative : ce qui revient à changer l'échelle des abscisses.

On remarque immédiatement la très grande similitude des deux courbes : pour toutes les deux la valeur de la pression commence seulement à faire sentir son influence vers 20 mm. de mercure ; puis l'activité augmente rapidement au fur et à mesure que la pres-

sion décroît. Le signe de la variation nous a d'abord surpris, mais si on se reporte à la *figure* 8 qui donne la variation de l'activité en fonction de la concentration en colloïde, on ne peut manquer de remarquer que les concentrations en métal et en hydrogène au moment de la préparation ont la même influence. On peut, de plus, voir au premier coup d'œil que la parenté doit aller très loin, car les courbes-pression et les courbes-concentration ont manifestement la même allure. Nous les comparerons analytiquement, la parenté s'accentuera.

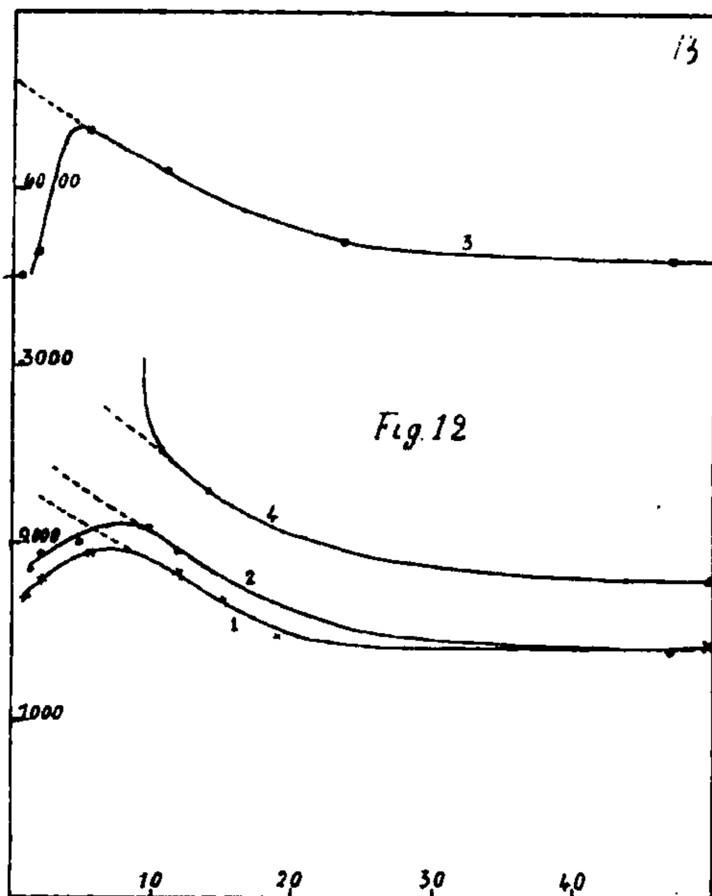
Deuxième série. Catalyseur P^5. Déterminations expérimentales sur la figure 13 pour le phénylacétylène seulement.

Tableau n° 17.

Phényl-acétylène N = 5		Alcool acétylénique N = 2,5		Octynoate de méthyle N = 5		Alcool allylique N = 5	
h	W	h	W	h	W	h	W
811	1380	798	1350	823	3550	797	1520
52	1440	47	1400	47	3600	53	1800
20	1450	11	1950	23,5	3700	14	2300
16	1660	9,8	2100	11	4100	10,6	2540
12	1840	5	2000	5,3	4350	9,3	5950
5,6	1950	2	1050	2	3650	7,1	5200
2,2	1800	1,4	1850	0,8	3500	5,1	5780
1,1	1700					2,5	5350

Les courbes de la *figure* 12 (1, 2, 3, 4 dans l'ordre précédent résument ce tableau. Si nous laissons momentanément de côté l'alcool allylique, nous trouvons encore que les trois autres courbes ont, entre elles, de grandes analogies. Elles ont aussi l'allure des courbes de la *figure* 11 sauf aux très basses pressions. On voit, en effet, que dans le sens des pressions décroissantes, l'activité cesse de croître pour décroître et revenir à la valeur initiale. Cette tendance se faisait déjà sentir sur les courbes de la *figure* 11, mais vers 1 mm. seulement. Ceci nous donne à penser qu'aux très basses pressions une action étrangère agit plus ou moins tôt selon l'échantillon. Il se peut que le temps de préparation ne se soit pas trouvé assez long quand l'atmosphère est très diluée ; la formation de Pd^nH^2 commencée sous faible pression ne serait terminée que plus tard sous la pression atmosphérique : on aurait une valeur intermédiaire. A cela s'ajoute le fait que la combinaison est réversible et qu'elle l'est justement très rapidement dans ce second cas.

Reste le cas de l'alcool allylique : en cherchant à nous mettre en garde contre des erreurs possibles, nous avons introduit volontairement de petites quantités d'oxygène dans notre fiole. Cet élément est, en général, sans aucune action même quand sa pression partielle est moitié de celle de l'hydrogène. Pour l'alcool allylique seul, il augmente la vitesse dans des proportions considérables. Les irrégularités et la forte augmentation de vitesse de l'alcool allylique sont dus à de petites entrées d'air.



En résumé ces deux séries d'expériences nous montrent que la vitesse de catalyse est fonction de la pression du gaz au moment du premier contact entre l'hydrogène et le palladium. Comme cette fonction est, pour un catalyseur donné, la même pour tous les corps, qu'ils s'hydrogènent vite ou lentement, qu'ils soient solubles ou non dans l'eau, nous dirons aussi que la variation de vitesse est due à la variation de l'activité. *Le coefficient n de* $Pd^{n}H^{2}$ *est donc fonction des concentrations en hydrogène et en métal.*

Réversibilité de la combinaison.

Nous avons vu précédemment que la combinaison était réversible quand la concentration en métal variait après la préparation : il en est de même quand la concentration en hydrogène varie. Les courbes de la *figure* 10, relatives au phényl-acétylène, nous le démontrent nettement. On remarque, en effet, que *toutes* ces courbes débutent par un crochet vers le bas à partir du moment où l'influence-pression se fait sentir. Il s'explique facilement : la préparation sous faible pression a augmenté l'activité, mais nous conduisons l'hydrogénation sous 760 mm.; le crochet marque la tendance de *n* à revenir à la valeur correspondant à la pression atmosphérique pendant les premiers instants de la catalyse. *La réversibilité n'est donc pas instantanée ici non plus.*

Le même phénomène se reproduit avec le catalyseur P^5. On retrouve sur la figure 13 des crochets analogues à ceux de la

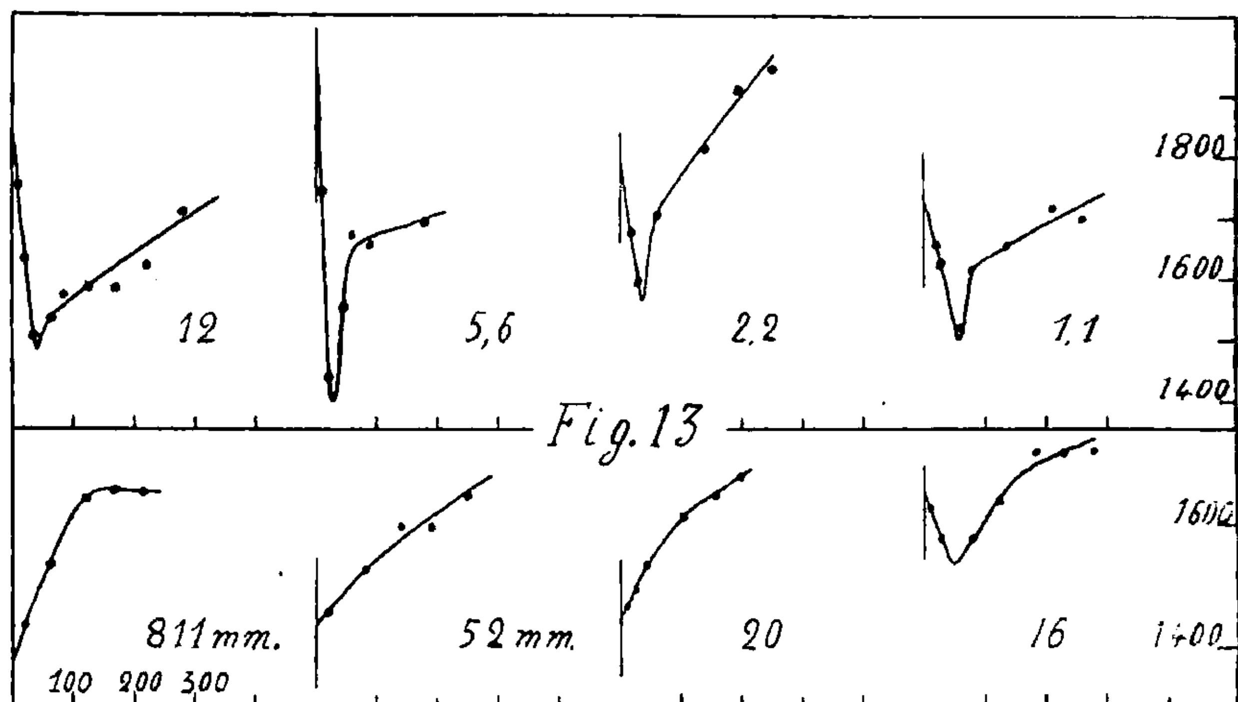


figure 10; il s'agit toujours du phényl-acétylène. Toutefois dans le cas de P^5 la vitesse de retour en arrière est notablement plus grande que dans le cas de P^3. On voit, en effet, que la pente de la portion due à la réversibilité est beaucoup plus grande dans le second cas que dans le premier. Ce détail nous a beaucoup gêné, il a rendu peu précise la deuxième série de mesures.

La vitesse de réversibilité dépend donc de l'échantillon de catalyseur, elle dépend aussi de la nature de l'accepteur. Nous n'avons, en effet, jamais pu mettre en évidence de façon sûre un crochet pour d'autres corps que le phényl-acétylène. Par un raisonnement analogue à celui que nous faisions dans la deuxième partie au paragraphe « stabilité de la combinaison Palladium-combinaison organique » nous dirons que pour ces corps la dite combinaison est suffisamment stable pour que n de Pd^nH^2 ne régresse pas.

4e Partie. — Comparaison quantitative de l'influence de la pression et de la concentration sur l'activité.

Nous allons nous borner aux mesures effectuées avec le catalyseur P^3, les meilleures : nous avons vu pourquoi. Ce catalyseur n'ayant pas été étudié dans la deuxième partie au point de vue de la concentration en métal, nous allons le faire rapidement ici.

Le tableau n° 16 nous donnait la vitesse de catalyse pour P^3 dans le cas du phényl-acétylène quand h variait, la concentration restant constante et égale à 5 cm³ de solution-mère dans 100 cm³ d'eau. Laissons maintenant h constant et égal à 760 mm. et faisons varier N, on obtient dans le cas du *même accepteur d'hydrogène :*

Tableau n° 18. Catalyseur P^3. Phényl-acétylène; V = 100.

N	5	10	15	20	25	50
W expérimentale...	1210	2220	2870	3380	3750	4630
W calculée.........	1210	2150	2850	3375	3750	4690
A calculé..........	112,5	100	88,5	48,5	70	43,5

avec $A = 23,2 \frac{1 - 10^{-2,44.C}}{C}$ et $W = 2,15.N.A$

Sauf pour le point N = 10 l'accord entre les nombres calculés et expérimentaux est excellent.

Passons à la représentation analytique de l'influence de la pression. La parenté des courbes représentant A en fonction de la concentration A(C) et de la pression A(*h*), nous conduit à essayer une formule du même type pour le deuxième facteur. Il y a toutefois une différence : alors que A(C) semblait tendre vers O, A(*h*) tend vers une limite non nulle -1210- quand la pression croît indéfiniment. Nous allons donc essayer une formule de la forme.

$$A(h) = a \frac{1 - 10^{-b.h}}{h} + c$$

il est évident que *c* doit être égal à 1210, d'où :

$$A(h) - 1210 = a \frac{1 - 10^{-b.h}}{h}$$

ou encore :

$$h.(A(h) - 1210) = a(1 - 10^{-b.h}) = z$$

On calcule *a* et *b* comme dans la deuxième partie en essayant de faire passer la courbe théorique par les points $h = 2,6$ et $h = 8,2$ pour lesquels respectivement $z = 1195$ et $Z = 1970$.

Ce qui conduit à :

$$A(h) = 2130 \frac{1 - 10^{-0,138.h}}{h} + 1210$$

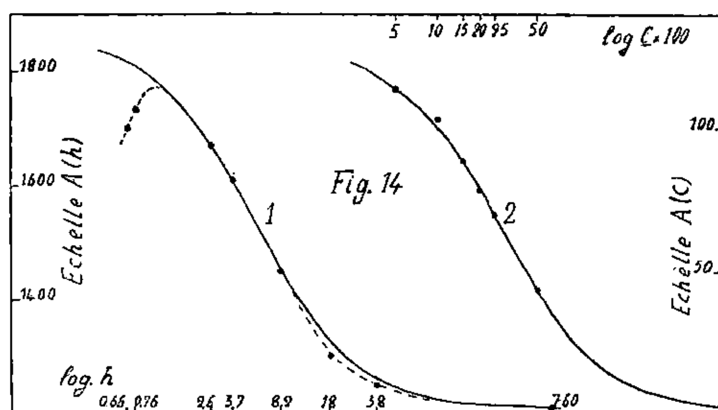
Comparaison des activités calculées et expérimentales :

h...........	760	38	18	8,2	3,7	2,6	0,76
A expér....	**1210**	1250	1300	**1450**	1610	1670	1730
A calculée..	**1210**	1265	1330	**1450**	1610	1670	1810

L'accord est excellent.

Nous arrivons donc à la confirmation quantitative du résultat prévu dans la troisième partie : non seulement l'activité du catalyseur dépend de la concentration en hydrogène comme elle dépend de la concentration en métal, mais encore elle dépend des deux facteurs suivants des lois à très peu près identiques. La seule différence est que A(*h*) tend vers une limite non nulle taudis que A(C) tend vers O. Si nous pouvions, d'ailleurs, pousser suffisamment loin nos expériences, il se pourrait très bien que A(C) tende aussi vers une limite non nulle, mais elle serait très petite.

La *figure* 14 montre la très grande similitude d'action des deux facteurs. Pour les ordonnées nous avons choisi des échelles telles que la variation d'activité soit la même entre les fortes et les faibles concentrations; pour les abscisses nous avons porté les logarithmes, ce qui supprime l'incertitude sur la valeur absolue des concentra-



tions et résout le problème du choix des échelles. Les points sont les points expérimentaux, les courbes en trait plein sont les courbes théoriques. On voit que les deux graphiques sont superposables. *L'hydrogène et le palladium jouent donc le même rôle.*

On peut chercher quelles concentrations relatives des deux facteurs se correspondent pour produire le même effet. Il suffit de comparer les coefficients des exponentielles :

$$-0{,}138.h \quad \text{et} \quad 2{,}44.\mathrm{C}$$

Nous allons chercher le rapport du nombre de molécules d'hydrogène au nombre d'atomes de palladium dans 100 cm³ d'eau quand ces coefficients sont égaux.

La solubilité de l'hydrogène à 25° étant de 17 cm³ par litre sous 760 mm., nous avons sous 1 mm. dans 100 cm³. $\frac{1{,}7.273.}{22400.293.760} =$ $1{,}6.10^{-7}$ molécules de gaz.

A 1 mm. correspond la concentration $\mathrm{C} = \frac{0{,}138}{2{,}44} = 0{,}055$ soit 5,5 cm³ de la solution-mère; celle-ci contenait environ 0gr,5 de métal par litre. Nous avions donc $\frac{5{,}5.0{,}5.}{106000} = 2{,}6.10^{-5}$ atomes de Pd. *Une molécule d'hydrogène et 160 atomes de palladium jouent donc des rôles analogues vis-à-vis de l'activité du catalyseur.*

Cela ne veut pas dire que n de Pd^nH^2 soit égal à 160; n est d'ailleurs variable avec C et h, mais *il est certainement de cet ordre de grandeur.* L'observation directe de l'épaisseur de la pellicule sur un autre catalyseur nous avait déjà conduit à ces dimensions.

Conclusions.

Nous avons donc les résultats suivants :

La vitesse de catalyse n'est proportionnelle au poids de palladium qu'à la condition de maintenir constante la concentration en métal

dans la phase aqueuse. A concentration variable le rapport $\frac{\text{vitesse}}{\text{poids}}$ dépend de la concentration, mais la loi de variation est indépendante de l'accepteur d'hydrogène. Nous en avons conclu que l'*activité du catalyseur dépendait de la concentration en métal.*

Nous avons montré que la vitesse de catalyse à pression, poids et concentration constantes dépendait de la pression du gaz au moment où il se rencontrait avec le métal pour la première fois. La loi de variation est encore indépendante de l'accepteur; donc *l'activité dépend aussi de la pression.*

Les lois de variation de l'activité sont pratiquement les mêmes pour les deux facteurs.

Ces résultats nous confirment l'hypothèse à laquelle nous avait conduit les remarques qualitatives sur les hydrogénations par le palladium colloïdal : le premier stade de la catalyse est la formation d'une combinaison Pd^nH^2. Il s'agit d'une combinaison de genre particulier, car *n* dépend des conditions de pression et de concentration, mais il s'agit bien d'une combinaison puisque l'hydrogène et le métal jouent des rôles absolument symétriques; seulement pour le gaz ce sont des molécules qui sont en jeu tandis que pour le palladium ce sont des groupements d'une centaine d'atomes.

Enfin la *combinaison est réversible*, plus ou moins lentement selon les échantillons.

La formation des grains Pd^nH^2 à partir du colloïde ressemble à une précipitation. Comme dans une précipitation d'un composé insoluble, la grosseur des grains est d'autant plus grande que les réactifs sont plus concentrés ; ce qui revient à dire qu'il se crée dans le milieu d'autant plus de « centres actifs » que les réactifs, métal et hydrogène, sont plus dilués. Nous sommes tentés de rapprocher ces « centres actifs » dispersés au début de la phase aqueuse, des centres actifs de Taylor localisés sur la surface d'un catalyseur solide. Quelques observations nous permettent, en effet, de penser que la nature colloïdale du métal n'intervient pas dans la formation de Pd^nH^2, mais seulement dans sa dispersion. Nous espérons pouvoir étendre notre étude aux catalyseurs en poudre, aux « noirs ».

N° 76. — Recherches pharmacodynamiques sur quelques dérivés de condensation du chloral avec le benzène; par M. FLORENCE.

(2.5.1931.)

Certains alcools halogénés de la série grasse sont doués de propriétés narcotiques qui les ont fait utiliser en thérapeutique, tels l'alcool trichloro-éthylique, l'alcool trichloro-isopropylique (*Isopral*) l'alcool trichloro-butylique tertiaire (*Chloretone*). Il m'a semblé intéressant de rechercher qu'elle serait la conséquence pharmacodynamique de l'introduction d'un groupement phénylé dans la molécule, et d'étudier systématiquement, à ce point de vue, certains dérivés de ces alcools.

Je me suis adressé au plus simple de la série : le trichloro-méthyl-phényl-carbinol C^6H^5-CHOH-CCl^3.

1° *Trichloro-méthyl-phényl-carbinol.*

Ce corps a été préparé en premier lieu par Iositch (1) en faisant réagir, en présence de potasse fondue, le chloroforme sur de l'aldéhyde en solution dans l'éther anhydre. Plus tard cet auteur l'a obtenu en condensant le chloral avec le bromure de phénylmagnésium (2). Mais une méthode de synthèse aussi élégante qu'économique a été donnée par Dinesmann (3). C'est elle que j'ai employée. La voici brièvement résumée :

A une solution de 200 g. de chloral anhydre dans 1000 cm^3 de benzène sec, on ajoute, par petites portions et toutes les dix minutes, 40 g. de chlorure d'aluminium pulvérisé. L'addition dure trois heures et on ne constate qu'une élévation légère de température.

On abandonne le mélange pendant 24 heures; on verse ensuite dans de l'eau froide, ce qui décolore la solution benzénique. On décante cette dernière, on sèche sur Cl^2Ca, on chasse l'excès de benzène et ou recueille à 160° sous 23 mm. 200 gr. d'une huile épaisse et incolore douée d'une faible odeur menthée.

Dinesmann a obtenu le corps cristallisé. Je n'ai pu obtenir cette cristallisation malgré des tentatives répétées.

Pour les essais pharmacodynamiques j'ai utilisé une solution à 10 0/0 de ce corps dans l'huile d'œillette. Ils ont porté sur le lapin et le cobaye, en injections intra-péritonéales à la dose de $0^{gr},20$ par kilogramme d'animal. Ces essais ont été complètement négatifs et les animaux en expérience n'ont présenté aucun trouble consécutif.

2° *Trichloro-acéto-phénone* : C^6H^5-CO-CCl^3.

L'oxydation du trichloro-méthyl-phényl-carbinol par le bichromate de potassium aboutit avec d'excellents rendements à la trichloro-acéto-phénone, ainsi que l'a démontré Dinesmann.

On porte à 70°, un mélange de 60 gr. de bichromate de potassium, 135 g. d'acide sulfurique et 270 gr. d'eau, et on ajoute en une seule fois 70 g. de trichloro-méthyl-phényl-carbinol. On brasse énergiquement et on élève progressivement la température du B.-M. jusqu'à l'ébullition.

On arrête l'opération au bout de deux heures. Il se dépose une huile peu colorée que l'on épuise à l'éther. La solution éthérée, lavée au bicarbonate de potassium, est ensuite séchée sur Cl^2Ca. Après avoir évaporé l'éther au B.-M, on rectifie dans le vide. On recueille à 128-132° sous 14 mm. 50 gr. de trichloro-acéto-phénone.

Celle-ci se présente sous la forme d'une huile, à odeur légèrement menthée. Elle se scinde, lentement à froid, rapidement à chaud en

(1) Iositch, *Journ. Soc. Chim. Phys. Russe*, 1897, p. 29.
(2) Iositch, *Journ. Soc. Chim. Phys. Russe*, 1902, p. 96.
(3) Dinesmann, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, juin 1909.

chloroforme et acide hensoïque, sous l'influence des alcalis dilués. La décomposition est d'ailleurs intégrale.

Tout permettait de supposer que ce corps serait doué de propriétés narcotiques. L'acéto-phénone est un hypnotique encore utilisé actuellement sous le nom d' « hypnone » et une règle générale en pharmacodynamie veut que l'introduction d'halogènes dans une molécule exalte les propriétés physiologiques de ce corps. De plus la facile décomposition de la trichloro-acéto-phénone en chloroforme sous l'influence d'alcalis permettait d'espérer que la libération de ce dernier corps entraînerait des conséquences hypnotiques. En réalité la trichloro-acéto-phénone n'est douée d'aucune propriété. Elle semble remarquablement inerte, contrairement à la mono-chloro-acéto-phénone qui est un corps doué de propriétés lacrymatoires et caustiques très prononcées.

Ethers nitro et amino benzoïques du trichloro-méthyl-phényl-carbinol.

J'ai préparé les trois éthers para, méta et ortho benzoïques du trichloro-méthyl-phényl-carbinol. Leur réduction ultérieure fournit les amino-benzoates correspondants.

1° *Para-nitro-benzoate de trichloro-méthyl-phényl-carbinol.*

On fait réagir 20 gr. de chlorure de para-nitro-benzoyle sur un mélange de 25 gr. d'alcool trichloré et de 10 gr. de pyridine dans de l'éther anhydre, refroidi dans un mélange de glace et de sel.

Après un repos de 24 heures pendant lequel s'est précipité du chlorhydrate de pyridine, on chauffe au B.-M pendant deux heures. On traite le tout par l'eau qui dissout le chlorhydrate de pyridine, on décante la solution éthérée que l'on lave à l'eau acidulée par SO^4H^2, puis à l'eau pure. On sèche sur Cl^2Ca, on évapore l'éther. On obtient un résidu cristallisé presque blanc, qu'une seule cristallisation dans l'alcool chaud permet d'obtenir tout à fait pur sous la forme de fins cristaux à peine colorés. F. 109°. R^t = 94 0/0.

Analyse. — $0^{gr},2839$ ont donné $9^{cm3},5$ N ; P = 754 ; T = 20°. — Calculé pour

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CHO\text{-}CCl^3 \\ \quad | \\ OC\text{—}C^6H^4NO^2 \end{array}$$

: N 0/0, 3,74. — Trouvé : N 0/0, 3,77 ; $0^{gr},1728$ ont donné 0,1922 ClAg. — Calculé : Cl 0/0, 27,5. — Trouvé : Cl 0/0, 28

2° *Réduction du para-nitro-benzoate de trichloro-méthyl-phényl-carbinol.*

On peut utiliser pour réduire le groupement nitré, la technique de Thiele et Dimroth (4) qui met en œuvre le chlorure stanneux en solution dans l'acide acétique saturé de ClH :

450 gr. de Cl^2Sn sont dissous, grâce à ClH gazeux et sec, dans 600 cm^3 d'acide acétique glacial refroidi. On amène le mélange au

(4) THIELE et DIMROTH, *Annalen der Chemie u. Pharmazie*, t. 305, p. 114.

volume d'un litre par addition d'ac. acétique et on laisse reposer quelques jours. Dans 125 cm³ de mélange réducteur on introduit par petites portions et en agitant 21 gr. de para-nitro-benzoate de trichloro-méthyl-phényl-carbinol. La substance se dissout et la température du mélange réactionnel s'élève considérablement. On continue à agiter jusqu'à ce que, en refroidissant, le tout se prenne en masse. On laisse à la glacière pendant 48 heures et on essore. Le sel double d'étain et de la base est décomposé par un excès de soude; on épuise la solution alcaline à l'éther. La solution éthérée, séchée sur SO^4Na^2 abandonne par évaporation le para-amino-benzoate sous la forme de fins cristaux, qu'une seule cristallisation dans le benzène permet d'obtenir parfaitement pur. F. 131°.

Dosage de N. — Matière employée, 0gr,2401; N dégagé, 8cc,6; T = 15° P = 751 mm. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O^2NCl^3$: N 0/0, 4,06. — Trouvé ; N 0/0, 4,17.

Dosage de Cl. — 0gr,2390 ont donné 0gr,3031 ClAg. — Calculé Cl 0/0, 30,92. — Trouvé : Cl 0/0, 31,3.

Le sel chlorhydrique correspondant a été facilement obtenu en dissolvant l'éther para-aminé dans l'éther anhydre et en saturant la solution par ClH gazeux. Le chlorhydrate précipite sous forme de fines aiguilles fondant à 118°.

Dosage de Cl. — 0gr,2100 ont donné 0gr,3142 ClAg. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^2NCl^4$: Cl 0/0, 32,2. — Trouvé : Cl 0/0, 36,99.

Ce corps ne présente aucune propriété pharmacodynamique. Ni la base sous forme d'injection en solution huileuse, ni le chlorhydrate en dissolution dans l'eau n'ont produit d'effet hypnotique. Il ne présente de plus aucune propriété analgésique locale.

Méta-nitro-benzoate de trichloro-méthyl-phényl-carbinol.

Tandis que l'action du chlorure de para-nitro-benzoyle aboutit en milieu éthéré, en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine à des rendements presque quantitatifs, la réaction ne se produit que très imparfaitement avec le chlorure de méta-nitro-benzoyle. Pour obtenir l'éther correspondant, on fait réagir le chlorure d'acide directement sur le carbinol.

On maintient pendant deux heures un mélange de 20 gr. de trichloro-méthyl-phényl-carbinol avec 50 gr. de chlorure de méta-nitro-benzoyle. De l'acide chlorhydrique se dégage. On laisse refroidir et la masse est traitée par de l'alcool bouillant. Celui-ci laisse déposer en refroidissant de beaux cristaux de l'éther méta nitré. R^{ts} = 72 0/0. F. 90°.

Dosage de N. — Subst., 0gr,2024; N,4cc; T = 20°; P = 753. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^4NCl^3$: N 0/0, 3,77. — Trouvé : N 0/0, 4,1.

Dosage de Cl. — I. Subst., 0gr,4970; ClAg, 0gr,5863. — II. Subst., 0gr,2874; ClAg, 0gr,3352. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^4NCl^3$: Cl 0/0, 28. Trouvé : Cl 0/0. — I. 28,8 0/0. — II. 29 0/0.

La réduction en méta-amino-benzoate a été obtenue par la même technique que précédemment. Cependant, la réaction a été plus

paresseuse et il a été nécessaire de chauffer le mélange réactionnel. Le sel double cristallise par refroidissement. Il est traité comme précédemment et l'éther évaporé abandonne la base sous forme d'une masse cristallisée que l'on purifie par recristallisation au sein du benzène.

Dosage de Cl. — Subst., $0^{gr},4236$; ClAg, $0^{gr},5309$. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O^{2}NCl^{3}$: Cl 0/0, 30,92. — Trouvé Cl 0/0, 31,45.

Le sel a été préparé comme précédemment.

Dosage de Cl. — Subst., $0^{gr},2803$ ont donné $0^{gr},4189$ ClAg. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^{2}NCl^{4}$: Cl 0/0, 37,2. — Trouvé Cl 0/0, 36,94.

Ortho-nitro-benzoate de trichloro-méthyl-phényl-carbinol.

La condensation du chlorure de l'acide ortho-nitro-benzoïque sur le trichloro-méthyl-phéuyl-carbinol n'a pas lieu en présence de pyridine en milieu ethéré. Le dérivé ortho-nitré se comporte là comme le dérivé méta. Par contre, la réaction se produit bien en faisant agir directement à chaud le chlorure d'acide sur l'alcool. La réaction dure deux heures et se termine comme précédemment.

Beaux cristaux légèrement colorés en jaune pâle. F. 119°.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},3224$; N dégagé, $10^{cc},7$; T = 17°; P = 752. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^{4}NCl^{3}$: N 0/0, 3,77. — Trouvé : N 0/0, 3,81.

Dosage de Cl. — Subst., $0^{gr},3040$; ClAg, $0^{gr},3536$. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^{4}NCl^{3}$: Cl 0/0, 28. — Trouvé : Cl 0/0, 28,7.

La réduction par le mélange chlorure stanneux acétique a encore été plus paresseuse que précédemment et il a été nécessaire de chauffer avec réfrigérant à reflux sur le B.-M. pendant une demi-heure. Le sel double cristallise par refroidissement. Même traitement que précédemment.

La base cristallise au sein de la benzine en cristaux fondant à 141°.

Dosage de Cl. — Subst., $0^{gr},2824$; ClAg; $0^{gr},3532$. — Calcule pour $C^{15}H^{12}O^{2}NCl^{3}$: Cl 0/0, 30,92. — Trouvé : Cl 0/0, 31,15.

Aucun de ces corps n'a présenté de propriété pharmacodynamique quelconque.

(Travail du Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur et du Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Lyon.)

N° 77. — Sur la chaleur de combustion du méthylglyoxal ; par MM. Cl. FROMAGEOT et M. E. EMAMI.

(5.6.1931.)

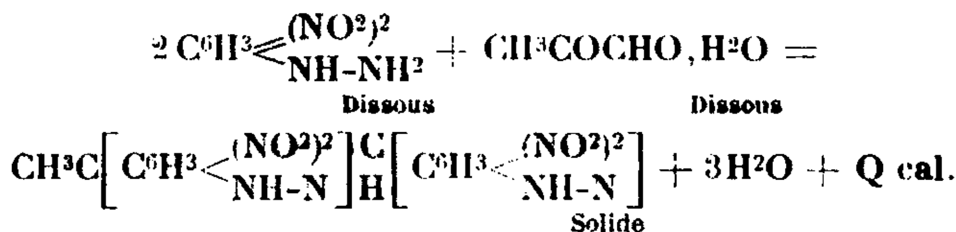
Les recherches de Neuberg et de ses collaborateurs ont mis en évidence le rôle important joué par le méthylglyoxal au cours de la dégradation des hexoses. Il semble bien établi maintenant que ce corps constitue la substance intermédiaire entre les hexoses

labiles et, soit l'acide lactique, soit l'acide pyruvique, selon la direction prise par la fermentation.

Si l'on veut faire quelque raisonnement thermodynamique permettant d'établir la valeur des travaux utilisables dans les transformations, ou les relations d'équilibre éventuel entre les diverses substances prenant part aux phénomènes de fermentation, il est évident qu'il faut connaître l'énergie libre susceptible d'être mise en jeu lors du passage de chacun des termes intermédiaires de la réaction aux suivants; ceci est vrai en particulier ponr le passage de l'hexose an méthylglyoxal et du méthylglyoxal aux acides qui le suivent. Confondant, en une première approximation, énergie libre et énergie totale, c'est dire l'intérêt qu'il y a à connaître la chaleur de combustion du méthylglyoxal. Or, jusqu'ici cette valeur n'a pas été mesurée. Aussi nous sommes-nous proposés de la déterminer avec une précision suffisante.

Il convient de remarquer que le méthylglyoxal est un corps que l'on obtient difficilement sous une forme parfaitement définie, à l'état anhydre, et que, en solution aqueuse, il est susceptible d'exister et existe probablement sous plusieurs formes. Au point de vue biochimique, c'est évidemment le méthylglyoxal dissous dans l'eau, c'est-à-dire plus ou moins sous forme d'hydrate, dont il est intéressant de connaître la chaleur de combustion. On ne peut donc faire ici une simple mesure de chaleur de combustion suivie d'une chaleur de dissolution comme dans le cas d'un corps bien défini, cristallisé par exemple. Pour obtenir un chiffre qui ait quelque valeur il faut recourir à un cycle de réactions dans lequel intervienne le méthylglyoxal, et qui ne mette en jeu que des composés cristallisés bien définis. Parmi les différentes réactions possibles nous nous sommes adressés à la formation de la *méthylglyoxal-bis-2.4-dinitrophénylhydrazone*, réaction employée maintenant couramment pour isoler le méthylglyoxal d'un milieu de fermentation. Expérimentalement nous avons procédé en dissolvant à chaud 1 gr. de dinitrophénylhydrazine dans 100 cm³ de ClH 2*n* et en versant cette solution dans 500 cm³ d'une solution aqueuse de méthylglyoxal renfermant 0gr,2 de ce corps.

La réaction est la suivante :



$$2\,C^6H^3{<}^{(NO^2)^2}_{NH\text{-}NH^2} + CH^3COCHO,H^2O =$$

Dissous — Dissous

$$CH^3C\left[C^6H^3{<}^{(NO^2)^2}_{NH\text{-}N}\right]\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\left[C^6H^3{<}^{(NO^2)^2}_{NH\text{-}N}\right] + 3H^2O + Q\ \text{cal.}$$

Solide

Au point de vue thermochimique on a donc l'équation :

Chaleur de formation du méthylglyoxal dissous = Chaleur de formation de la méthylglyoxalhydrazone +

3 fois chaleur de formation de H^2O + Q cal.

— 2 fois chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine dissoute dans ClH 0,33 *n*

Il convient donc d'étudier chacun des termes de cette équation et de discuter l'état sous lequel ils se trouvent au moment de la réaction.

I. *Chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine dissoute dans ClH 0,33 n.*

La chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine dissoute dans ClH 0,33 *n* est la somme de la chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine solide et de la chaleur dégagée par la dissolution de la dinitrophénylhydrazine solide dans ClH 0,33 *n*.

A. *Chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine sèche.* — Nous avons préparé la dinitrophénylhydrazine par la méthode de Brady et Elsmie (1). Cette méthode consiste à faire réagir de l'hydrate d'hydrazine sur du chlorure de 2'-4-dinitrobenzène en milieu alcoolique. On pouvait craindre au premier abord que cette méthode ne donnât pas le produit pur, mais une certaine proportion du chlorhydrate. Cette crainte nous avait fait essayer la méthode indiquée par Borsch et Müller (2) basée sur la même réaction mais en présence de méthylate de sodium. Mais l'emploi de cette dernière méthode est loin d'être avantageux et comme nous avons pu constater que la méthode de Brady et Elsmie donne un produit exempt de ClH, c'est celle-ci que nous avons utilisée; après recristallisation dans l'alcool éthylique le corps obtenu fond à 197° et peut être considéré comme pur.

Pour effectuer les mesures de chaleur de combustion nous nous sommes servis d'une bombe de Mahler placée dans un calorimètre de Berthelot suivant la technique classique; la combustion de la dinitrophénylhydrazine est assez difficile à réaliser; elle nécessite l'emploi d'un combustible auxiliaire ce qui d'ailleurs ne permet pas toujours d'éviter une combustion incomplète. Nous avons pris ici comme combustible auxiliaire le naphtalène dont nous avons considéré la chaleur de combustion comme égale à 9617 calories par gramme.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une expérience.

Valeur en eau de la bombe et du calorimètre......	2750 cal.
Poids de naphtalène employé comme combustible auxiliaire	0,6730 gr.
Poids de dinitrophénylhydrazine.....................	0,4970 gr.
Δt corrigé (13,928°-10,828°)........................	3,100°

Chaleur totale dégagée	8525 cal.
Chaleur due au naphtalène	6470
Chaleur due à la combustion de Fe et à la formation de NO^3H........................	49 cal.
Chaleur due à la dinitrophénylhydrazine....	2006 cal.

Soit 2006 : 0,4970 = 4036 cal. pour 1 gr. de substance.

(1) *C.*, 1926, t. 1, p. 2610.
(2) *Ann. d. Chem.*, 1929, t. **472**, p. 208.

Nous avons ainsi obtenu pour la chaleur de combustion à volume constant de 1 gr. de dinitrophénylhydrazine solide la valeur de 4032 ± 5 calories.

B. *Chaleur de dissolution.* — En réalité la dinitrophénylhydrazine ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique 0,33 *n* et ce n'est que indirectement que l'on peut se rendre compte de son état thermochimique dans ce solvant. Aussi, avons-nous dû d'abord mesurer sa chaleur de dissolution dans l'acide ClH 2*n*. Pour cela, après avoir constaté que la température la plus basse à laquelle la substance se dissolvait en quelques minutes était voisine de 60°, nous avons construit un thermostat réglé à 61°,5, dans lequel nous avons placé un cylindre de cuivre fermé aux deux extrémités, le couvercle étant percé de trois tubes permettant respectivement le passage d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une tige de verre; le thermomètre, divisé de + 56° à + 66° en 1/100° de degré, a été soigneusement étalonné. La totalité du cylindre de cuivre est immergée. Ce cylindre de cuivre contient un vase de Dewar de 1000 cm^3 fermé par un bouchon de liège recouvert de feutre et de coton cardé. Une fois l'équilibre établi on obtient de cette façon une très bonne constance de la température. Pour tarer le calorimètre ainsi construit et ses accessoires nous avons employé la méthode électrique habituelle; trois mesures ont donné : 33, 35, 27 calories, soit une valeur moyenne de 32 calories.

Les mesures de chaleur de dissolution sont conduites de la façon suivante: On introduit dans le vase de Dewar environ 750 grammes d'acide chlorhydrique 2*n* et dans un récipient en verre plongeant dans cet acide environ 8 grammes de dinitrophénylhydrazine. Après abandon du système pendant 12 heures et après vérification du fait que l'équilibre de température est atteint on brise le récipient contenant la dinitrophénylhydrazine et on suit la marche du thermomètre pendant un temps suffisant. On détermine par pesées les quantités exactes des différents systèmes en jeu et l'on peut alors calculer la chaleur recherchée.

Voici le détail d'une expérience :

Poids de ClH 2*n* + dinitrophénylhydrazine.....	779 gr.
Poids de la dinitrophénylhydrazine dissoute....	8gr,2
Δt observé, après correction, 60,800°-61,110°.....	— 0,310°
Chaleur spécifique de ClH 2*n*	0,890

La chaleur mise en jeu est donc, au total :

$$-[(779 \times 0{,}890) + 32]\ 0{,}310° = -225 \text{ cal.}$$

Soit, par gr. de substance : — 225 : 8,2 = — 27 cal.

Nous avons obtenu, dans d'autres expériences, les valeurs très voisines : — 27 et — 29 cal.

La chaleur de dissolution de 1 gr. de dinitrophénylhydrazine dans 100 cm^3 de ClH est donc de — 27 cal.

La dinitrophénylhydrazine ainsi dissoute dans ClH 2*n* existe à l'état de chlorhydrate. Lorsque la solution se refroidit ce chlorhy-

drate précipite en donnant des cristaux jaune clair, mais ce sel est facilement hydrolysable; si l'on dilue, avant refroidissement, l'acide chlorhydrique ou si l'on place les cristaux obtenus par refroidissement en présence d'eau il y a hydrolyse du produit et l'on obtient l'acide chlorhydrique libre à côté de la dinitrophénylhydrazine libre qui apparaît alors sous sa forme caractéristique d'aiguilles rouges. Ce manque de stabilité du chlorhydrate est d'ailleurs parfaitement en accord avec le fait que la molécule renferme 2 groupes NO^2 dont la présence affaiblit beaucoup les fonctions basiques dues au groupe NH^2, et avec le fait que la dissolution de la dinitrophénylhydrazine dans l'acide chlorhydrique se fait non pas avec un dégagement, mais avec une légère absorption de chaleur. C'est aussi à cette grande aptitude à l'hydrolyse qu'est due l'obtention de la dinitrophénylhydrazine dans la méthode de préparation de Brady et Elsmie, directement à l'état pur, le ClH se trouvant automatiquement éliminé par l'alcool.

Ce phénomène d'hydrolyse fait qu'il est impossible, au point de vue chimique, de dire exactement sous quelle forme se trouve la dinitrophénylhydrazine lorsque l'on dilue l'acide chlorhydrique 2 *n* pour l'amener à 0,33 *n* ; à cette dilution, la dinitrophénylhydrazine se dépose, à froid, au bout de quelques heures seulement, sous la forme libre. Mais avant qu'elle ne se dépose il est probable qu'elle n'existe pas sous un état d'équilibre défini, mais qu'elle subit une période de transformation se terminant par sa précipitation sous forme de dinitrophénylhydrazine libre.

Il est important, néanmoins, de déterminer l'état thermochimique sous lequel se trouve la dinitrophénylhydrazine dans l'acide chlorhydrique 0,33 *n* à une température d'environ 25° et pendant le temps qui précède sa précipitation. Pour cela nous avons opéré comme pour effectuer la réaction de la dinitrophénylhydrazine sur le méthylglyoxal en remplaçant la solution de méthylglyoxal par de l'eau pure; nous avons placé 500 cm^3 d'eau distillée (I) dans un vase de Dewar de 1000 cm^3 à la température ordinaire; d'autre part, 100 cm^3 d'acide chlorhydrique 2*n* renfermant la dinitrophénylhydrazine (II) sont placés dans un vase de Dewar de 250 cm^3 à une température voisine de 50°. La température de chacune des solutions est exactement suivie à chaque instant; à un moment donné les 2 solutions sont mélangées dans le Dewar de 1000 cm^3 et l'élévation de température produite dans ce récipient soigneusement observée. Le Dewar employé était celui qui servait aux expériences de dissolution à 60° dans ClH 2 *n*. Nous avons déterminé de nouveau sa valeur en eau dans les conditions actuelles, légèrement différentes des précédentes; nous avons trouvé une valeur de 27 cal.

L'élévation de température observée dépend de plusieurs facteurs :

1° L'apport de calories par la solution II ;

2° La dilution de l'acide chlorhydrique, passant de la concentration 2 *n* à la concentration 0,33 *n* ;

3° Le changement d'état de la dinitrophénylhydrazine.

Tout compte tenu, naturellement, des chaleurs spécifiques des différents constituants.

Voici le détail d'une expérience :

Température de I	20°520	au moment
Température de II	46°80	du mélange
Température après mélange, toutes corrections faites	24°480	
Chaleur spécifique de I	1,000	
Chaleur spécifique de II	0,890	
Chaleur spécifique du mélange	0,976	
Chaleur de dilution de ClH 2*n* à ClH 0,33*n* dans les conditions actuelles	70 calories	
Poids II	99 grammes	

On a donc l'équation :

$$[527 \times 20{,}520 \times 1.000] + [99 \times 46{,}80 \times 0{,}890] + 70 + x = 626 \times 24{,}480 \times 0{,}976$$

où x correspond au changement d'état thermochimique de la dinitrophénylhydrazine passant d'une solution de ClH $2n$ à une solution de ClH $0{,}33n$.

On trouve $x = -45$ calories.

Il en résulte que la « chaleur de dissolution » de la dinitrophénylhydrazine solide dans ClH $0{,}33n$, est égale à : $-(45+27) = -72$ calories, soit, rapportée à une molécule-gramme : — 14,2 Cal.

C. *Chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine dans ClH 0,33n.* — Il est alors facile d'obtenir la chaleur de formation de la dinitrophénylhydrazine dans ClH $0{,}33n$. La chaleur de combustion de la substance solide, *à volume constant* étant de $798^{Cal},8$ par molécule-gramme, est de 797 Calories par molécule-gramme *à pression constante*; soit, pour la substance dissoute, de $797 + 14 = 811$ Calories. L'équation de combustion est $C^6H^6N^4O^4 + \frac{11}{2}O^2 = 6\,CO^2 + 3\,H^2O + 2\,N^2$.

La chaleur de formation cherchée est donc égale à : [805–811 = — *6 Calories* par molécule-gramme].

II. *Chaleur de formation de la méthylglyoxal-bis-2.4-dinitrophénylhydrazone solide.*

Pour préparer la méthylglyoxal-bis-2.4-dinitrophénylhydrazone, nous avons simplement fait réagir la 2.4-dinitrophénylhydrazine en solution chlorhydrique sur du méthylglyoxal en solution aqueuse diluée. La substance se précipite aussitôt, se filtre facilement; après recristallisation dans la pyridine, on obtient un produit fondant à 293-295° que nous considérons comme pur.

La combustion de cette hydrazone est, comme celle de l'hydrazine correspondante, délicate. Là encore, il faut utiliser un combustible auxiliaire. Les mesures, effectuées selon la technique habituelle, nous ont donné :

4320, 4327, 4312 calories par gramme de substance, à volume

constant; prenant 4320 calories comme valeur moyenne, on obtient une valeur de 1866 Calories par molécule-gramme, soit 1863 Calories à pression constante.

Marche d'une expérience :

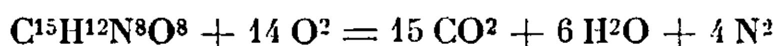
Valeur en eau de la bombe et du calorimètre.......	2750 cal.
Poids de naphtalène employé comme combustible auxiliaire	0gr,6856
Poids de méthylglyoxal hydrazone	0gr,4030

Δt corrigé : 15,253°–12,207° = 3,046°.

Chaleur totale mise en jeu	8376 cal.
Chaleur due au naphtalène	6591
Correction pour Fe brûlé et NO^3H formé ...	47
Reste pour l'hydrazone	1738 cal.

Soit : 1738 : 0,403 = 4312 calories pour 1 gr. de substance.

L'équation de combustion étant :



$$C^{15}H^{12}N^8O^8 + 14\,O^2 = 15\,CO^2 + 6\,H^2O + 4\,N^2$$

La chaleur de formation est de :

$$1825 - 1863 = -38 \text{ Calories par molécule-gramme}$$

III. *Chaleur de réaction de la dinitrophénylhydrazine dans ClH 0,33 n sur le méthylglyoxal dans ClH 0,33 n.*

Nous avons effectué la préparation du méthylglyoxal par la méthode de H. O. L. Fischer et C. Taube (3). Rappelons que cette méthode consiste à distiller dans le vide de la dioxyacétone mélangée intimement à du pentoxyde de phosphore, et à recueillir le méthylglyoxal dans un tube refroidi par de l'air liquide ; une nouvelle distillation du corps obtenu donne un produit à peu près propre ; c'est une substance jaune verdâtre, qui se dissout dans l'eau en se décolorant instantanément, et en dégageant une quantité notable de chaleur.

Quant à la réaction proprement dite de l'hydrazine sur le méthylglyoxal, nous l'avons réalisée en opérant d'une façon tout à fait analogue à celle que nous avons indiquée plus haut pour mesurer le dégagement de chaleur produit par la dinitrophénylhydrazine passant d'une solution de ClH 2*n* à une solution de ClH 0,33 *n* ; nous avons seulement remplacé les 500 cm³ d'eau distillée par 500 cm³ d'une solution de méthylglyoxal renfermant 0gr,2 de ce corps.

Aucune des trois expériences que nous avons faites ne nous ont permis de mettre en évidence un dégagement de chaleur quelconque notable, correspondant à l'union de la dinitrophénylhydrazine et du méthylglyoxal. Donc, nous avons ici Q=*o*.

(3) *B.*, 1924, t. 57, p. 1502 ; 1926, t. 59, p. 857.

IV. *Chaleur de combustion du méthylglyoxal en solution aqueuse.*

Nous avons maintenant tous les éléments permettant le calcul de la chaleur de formation du méthylglyoxal en solution aqueuse, vraisemblablement sous forme d'hydrate :

Chaleur de formation de la méthylglyoxal hydrazone.	— 38 Cal.
Chaleur de formation de $3H^2O$	+ 205
Chaleur de formation de 2.2-dinitrophénylhydrazine en solution ClH 0,33 *n*	+ 12
Chaleur de réaction	0
Chaleur de formation du méthylglyoxal dissous	+ 179 Cal.

L'équation de combustion de l'hydrate de méthylglyoxal est la suivante :



$$CH^3COCHO, H^2O + 3O^2 = 3CO^2 + 3H^2O$$

On en déduit la chaleur de combustion à pression constante, égale à 505 — 179 = *326* Calories aux erreurs d'expériences près.

Nous indiquerons ultérieurement quelles applications on peut faire de la connaissance de cette valeur ; nous soulignons ici seulement le fait que la chaleur de combustion du méthylglyoxal est comprise entre celle d'une 1/2 molécule de glucose (676 : 2 = 338) et celle d'une molécule d'acide lactique (321). Ce fait vient encore appuyer la théorie du méthylglyoxal envisagé comme substance intermédiaire entre les hexoses fermentescibles et l'acide lactique ou l'acide pyruvique.

M. Duche a bien voulu nous prêter un calorimètre de Berthelot en ordre de marche ; il a aussi exécuté pour nous quelques-unes des mesures de combustion ; nous sommes heureux de le remercier ici du dévouement dont il a toujours fait preuve à notre égard.

(Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

APPLICATION A L'ÉTUDE
DE L'ISOMÉRIE CIS-TRANS
DANS LES CORPS CYCLIQUES

Conférence faite au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, le 21 avril 1931,

Par M. G. VAVON,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

La notion d'empêchement stérique est un complément à la notion de fonction.

Dans une molécule organique, plus ou moins compliquée, ne possédant qu'une fonction, le petit groupe d'atomes qui constitue celle-ci détermine l'histoire chimique de la molécule, et lui impose toute une série de propriétés, dites propriétés de la fonction.

Dans les équations qui traduisent ces propriétés, l'ensemble des autres atomes de la molécule ne subit aucune modification, et le *radical* que l'on transporte ainsi inaltéré de formule en formule semble ne jouer aucun rôle au cours des différentes transformations de la molécule.

Cette conception, qui a dominé la chimie organique il y a quelque 50 ans, ne vaut que du point de vue *qualitatif*. Si l'on regarde la facilité avec laquelle se fait la réaction, si l'on en mesure la vitesse, on voit apparaître parfois de grandes différences entre corps ayant la même fonction.

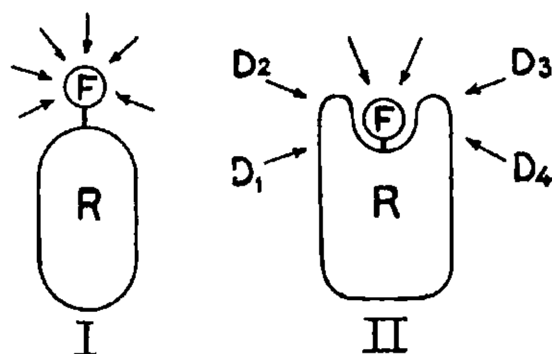
Le reste de la molécule a donc une influence nette sur la vitesse des réactions de la fonction.

La notion d'empêchement stérique cherche à relier la vitesse de réaction à la structure de la molécule : si cette structure est telle que l'espace voisin de la fonction soit encombré, les molécules de réactif atteindront difficilement la fonction, la réaction se fera lentement.

Des 2 molécules schématisées ci-dessous, où F figure la fonction, la seconde présente un empêchement stérique net : les molécules de réactif venant des directions D_1, D_2, D_3, D_4, heurtent la molécule

en d'autres points que la fonction, et n'arrivent pas jusqu'à celle-ci.

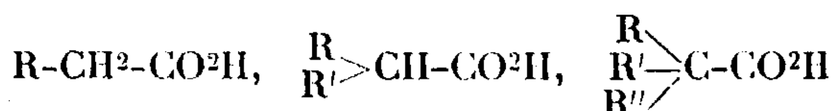
La vitesse de réaction de (II) est plus faible que celle de (I).



Historique. — Parmi les premiers travaux systématiques faits en vue de relier la vitesse de réaction à la structure de la molécule, il convient de citer ceux de Menschutkin.

Menschutkin (1), reprenant et développant les recherches classiques de Berthelot et Péan de St-Gilles sur l'éthérification, publie, à partir de 1878, une série de mémoires intitulés : « Influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés ».

Les alcools primaires $R\text{-}CH^2OH$ s'éthérifient plus vite que les secondaires $\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R}{>}CHOH$, et ceux-ci plus vite que les tertiaires $\begin{matrix}R\diagdown\\R'\text{—}\\R''\diagup\end{matrix}C\text{-}OH$. Il en est de même pour les acides, la vitesse décroissant dans l'ordre :



$$R\text{-}CH^2\text{-}CO^2H, \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}CH\text{-}CO^2H, \quad \begin{matrix}R\diagdown\\R'\text{—}\\R''\diagup\end{matrix}C\text{-}CO^2H$$

L'éthérification devient donc plus difficile à mesure que les hydrogènes du carbone portant la fonction sont remplacés par des radicaux, c'est-à-dire à mesure que le voisinage de la fonction devient plus encombré.

En 1889, A. Haller (2), dans une étude de l'acide homocamphorique s'exprime ainsi : « Quand on cherche à éthérifier cet acide au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, on n'obtient que de petites quantités d'éther neutre (I), la majeure partie restant à l'état d'éther acide (II) :



$$\text{(I)} \quad C^8H^{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2\text{-}CO^2C^2H^5}{CO^2C^2H^5}$$



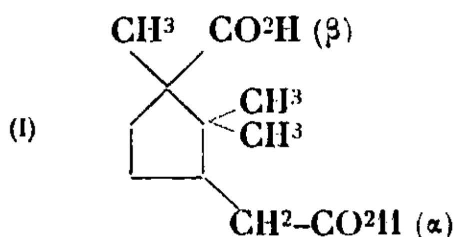
$$\text{(II)} \quad C^8H^{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2\text{-}CO^2C^2H^5}{CO^2H}$$

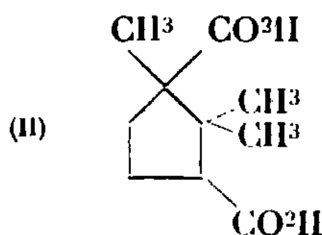
Quand on fait bouillir l'éther neutre avec une molécule de potasse alcoolique par molécule d'éther, on obtient le sel de potassium d'un acide qui a comme formule $C^8H^{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2\text{-}CO^2H}{CO^2C^2H^5}$ et est isomérique avec celui provenant de l'action incomplète de l'alcool chlorhydrique sur l'acide homocamphorique.

Ces recherches montrent que les 2 fonctions carboxyliques ne s'éthérifient pas avec la même facilité, et qu'une fois éthérifiées, elles offrent une résistance inégale à la saponification.

Il est donc permis de conclure que l'*énergie acide du groupement fonctionnel CO^2H dépend de la nature du noyau ou du radical auquel il est combiné ou qui lui sert de point d'attache.* »

C'est là un exemple frappant d'empêchement stérique visible sur la formule développée de l'acide homocamphorique (I): la fonction la plus difficile à éthérifier (β), qui conduit à l'éther le plus difficile à saponifier, est celle qui se trouve encadrée par les 3 radicaux CH^3.





Les conclusions d'un travail de Friedel sur les acides camphorique et isocamphorique, publié en 1891 (3) prouvent néanmoins que les chimistes sous-estimaient encore l'influence du reste de la molécule sur les propriétés de la fonction.

Friedel montre que l'acide camphorique donne, par éthérification directe, un monoéther éthylique différent de celui qu'on obtient par saponification de l'éther neutre. Le premier se saponifie complètement quand on le chauffe pendant 1/4 d'heure au bain-marie ; dans les mêmes conditions, le second reste inaltéré.

L'acide isocamphorique se comporte de même.

« *Nous ne pensons pas, dit Friedel, que des différences aussi grandes de propriétés puissent être attribuées simplement à une position différente des 2 carboxyles.* »

Et l'auteur conclut pour ces acides à une formule contenant les fonctions acide, cétone et alcool tertiaire.

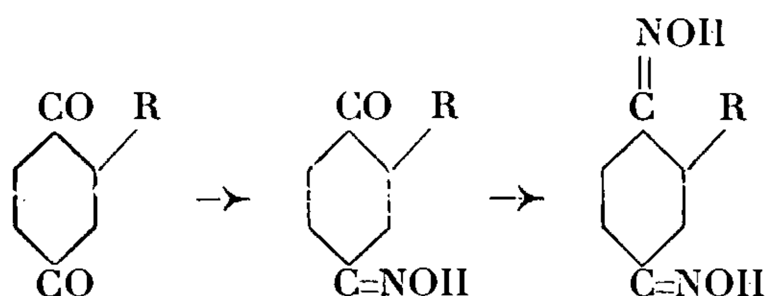
En réalité, dans la formule actuellement admise, qui fait de ces acides des diacides (II), l'un des CO^2H occupe une position identique à celle du groupe CO^2H en β de l'acide homocamphorique. Sa paresse à réagir s'explique donc comme dans le cas de l'acide homocamphorique.

C'est F. Kehrmann (4 à 10) qui, le premier, a explicité la notion d'empêchement stérique sous la forme où elle est généralement connue, et attribuée à tort à V. Meyer (*a*).

A la suite d'une série de recherches sur les quinones, faites de 1888 à 1890, il arrive aux conclusions suivantes (8) :

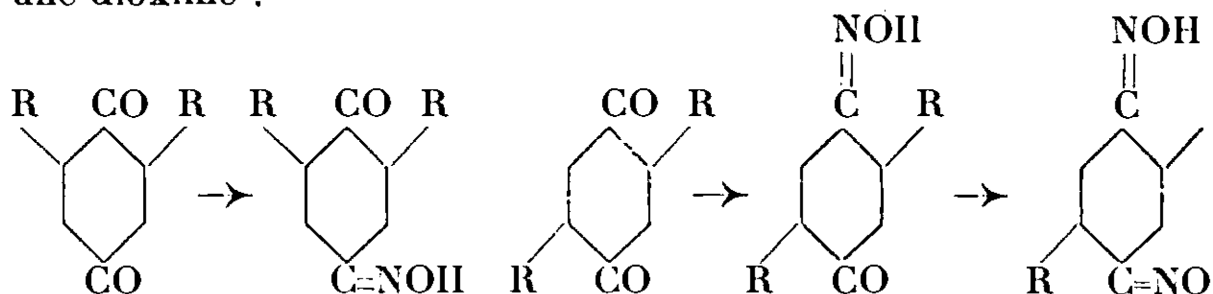
1° Les quinones monosubstituées donnent par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, une monoxime, puis une dioxime, la réaction se faisant *d'abord* sur le groupe CO qui ne voisine pas avec le substituant :

(*a*) C'est une erreur que j'ai commise également dans la conférence que j'ai faite au laboratoire de M. Haller, *Revue gén. des Sciences*, 1924, p. 509.



R pouvant être Cl, Br, I, CH^3, C^3H^7.

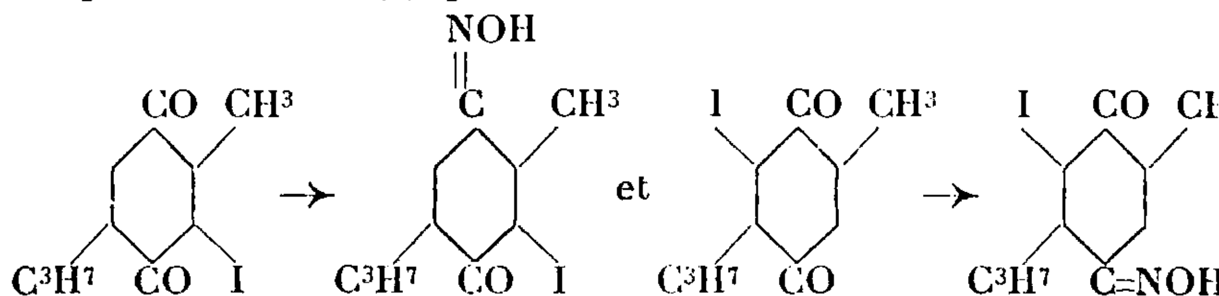
2° Les quinones bisubstituées en 2-6 ne donnent qu'une monoxim tandis que leurs isomères substituées en 2-5 donnent une mono une dioxime :



3° Les quinones tétrasubstituées ne donnent aucune oxime.

Kehrmann interprète ces résultats en admettant que les radica voisins du groupe CO diminuent la facilité de réaction par suite l'*encombrement stérique* qu'ils apportent (Raumerfüllung). Un se radical en ortho diminue la facilité de réaction; 2 radicaux e ortho la rendent pratiquement impossible.

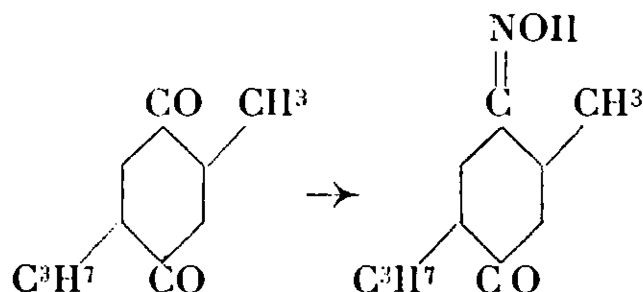
L'auteur illustre ce point de vue par l'étude comparée des 2 th moquinones iodées (7) qui donnent chacune une monooxime :



La première réaction est complète au bout de 1/4 d'heure, tandi que la seconde, même au bout de 12 heures, n'est faite qu'en petit partie.

Dans le premier cas, CO est voisin du petit groupe méthyle dans le second, du groupe isopropyle beaucoup plus gros. A vérité, ce dernier ne peut enlever toute réactivité au CO voisi mais il la diminue bien plus que ne le fait le méthyle.

De même la thymoquinone donne comme monooxime celle qui le groupe NOH en ortho par rapport au méthyle :

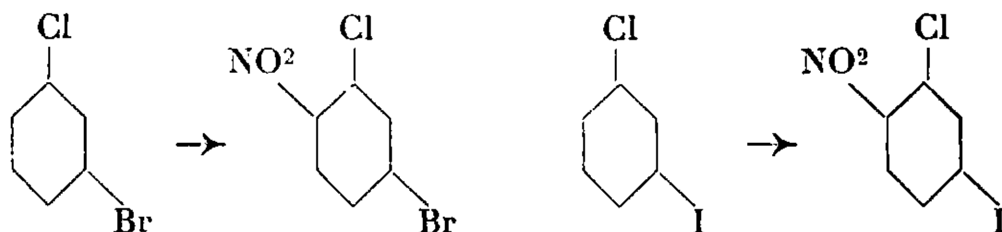


Kehrmann généralise (6) *les conclusions précédentes et admet que la grosseur des substituants doit jouer un rôle important dans de nombreuses réactions, rôle qui se superpose aux facteurs déjà étudiés et connus jusqu'alors.*

Pour l'auteur, si l'on considère les substituants du noyau benzénique qui orientent en ortho et para, la proportion de para deviendra plus grande quand augmentera la grosseur du substituant : le phénol et l'aniline donnent un mélange d'*o*- et *p*-phénols sulfonés, d'*o*- et p-nitrophénols, d'*o*- et *p*-nitranilines. Le phénéthol et l'acétanilide donnent presque uniquement le dérivé para.

En sulfonant le cymène, SO^3H se place en ortho par rapport à CH^3, qui gêne moins la réaction que C^3H^7.

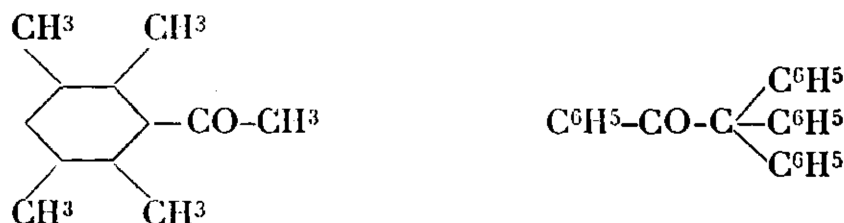
Par nitratiou du méta-chlorobromobenzène ou du méta-chloroiodobenzène, NO^2 se met en ortho de Cl plus petit que Br ou I :



Kehrmann pense que cette influence des substituants en ortho doit se faire sentir sur différentes fonctions comme OH, NH^2, CO^2H, SO^3H, $C=O$, et pour des réactions variées : formation d'éthers-sels, d'éthers-oxydes, d'oximes, etc.

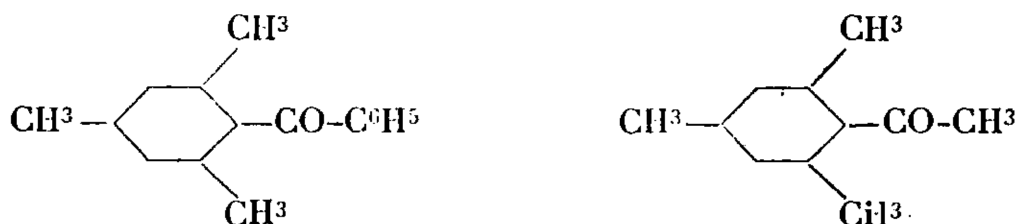
Kehrmann a donc nettement posé la question de l'empêchement stérique. *Aussi la réclamation de priorité qu'il a faite à ce sujet en 1908* (10), *est-elle pleinement justifiée.*

A la même époque, quelques cétones sont signalées comme ne pouvant donner d'oxime; c'est le cas de la tétraméthyl-2.3.5.6, acétophénone (Claus et Foecking, 11) et de la triphénylacétophénone (Beckmann et Wegerhof, 12) :



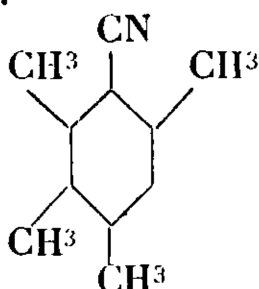
Dans les deux cas, le voisinage de la fonction cétone est encombré par les radicaux CH^3 ou C^6H^5.

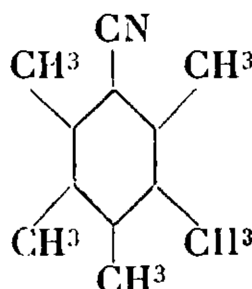
De même la phénylmésitylcétone ne donne pas d'oxime (Hantzsch, 13), ni la méthylmésitylcétone (Feith et Davies, 14) :



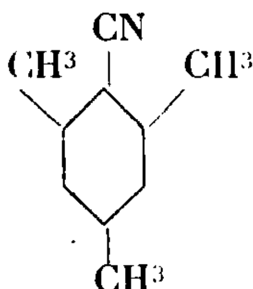
Parallèlement à ces constatations faites sur les cétones, une inertie semblable était observée sur d'autres fonctions.

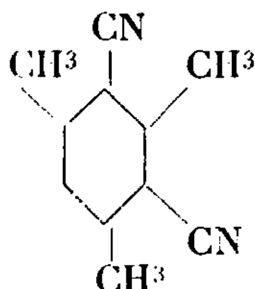
Hofmann ne peut, par aucun des moyens connus, hydrolyser les nitriles tétraméthyl-2.4.5.6-benzoïque (15) et pentaméthylbenzoïque (16).

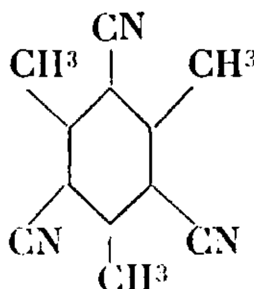




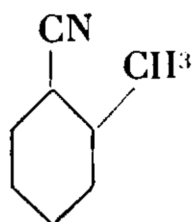
Küster et Stallberg (17) ne peuvent saponifier le nitrile triméthyl-2.4.6-benzoïque (*a*) ni le dinitrile-1.3-triméthyl-2.4.6-benzoïque, ni le trinitrile-1.3.5-triméthyl-2.4.6-benzoïque :

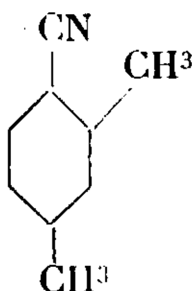


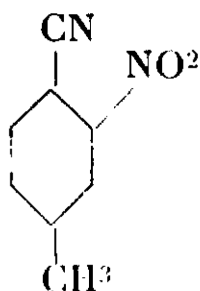


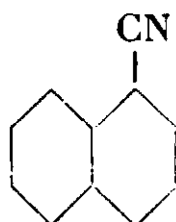


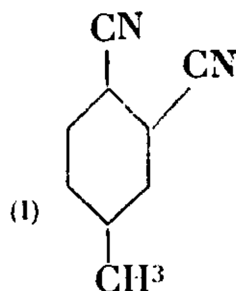
Pinner (20) montre que les nitriles traités par l'alcool et l'acide chlorhydrique donnent des imidoéthers $R\text{-}C{<}^{NH}_{OC^2H^5}$ sauf dans le cas des nitriles suivants qui ne donnent aucune réaction :





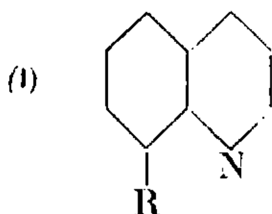


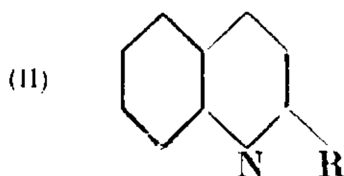




Pour le dinitrile méthyl-*o*-phtalique (I) la réaction ne se fait que sur l'une des fonctions nitriles.

Différents dérivés de la quinoléine sont signalés par Claus et ses élèves (21), comme refusant d'agir sur l'iodure de méthyle pour donner des produits d'addition. En 1891, Decker (22), qui apporte quelques cas nouveaux, fait la revue de ces composés, et en signale 15, dont 14 de constitution connue, sur lesquels 13 ont une substitution en ortho (I) ou α (II) :





où R représente l'un des radicaux, CH^3, NO^2, Br.

(*a*) Ce nitrile a pu être saponifié par la suite, par Hantzsch et Lucas (18), puis Wheeler (19), en employant la potasse alcoolique à l'ébullition, mais la saponification s'est arrêtée à l'amide.

Les isomères de ces dérivés ayant leurs substituants plus éloignés de l'azote, donnent facilement des produits d'addition.

C'est en 1894, que V. Meyer fait sa première communication sur l'éthérification des acides benzoïques (23). Cherchant à préparer l'éther méthylique de l'acide mésitylène carbonique, il échoue dans cette tentative. Il recherche si cet insuccès est dû à la présence des radicaux CH^3, et fait une série d'essais systématiques sur différents acides benzoïques méthylés.

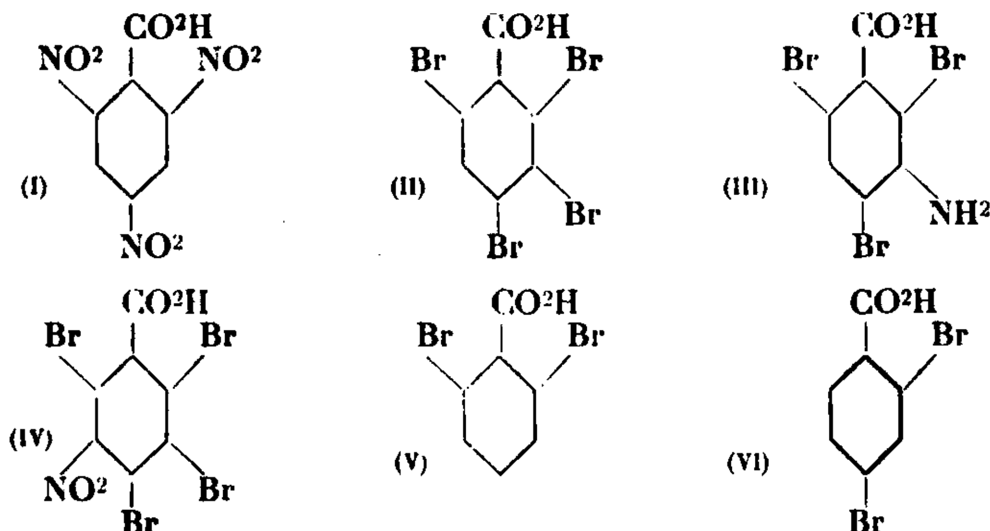
Voici les résultats obtenus eu employant 0gr,5 d'acide, 10 cm^3 d'alcool méthylique, saturant à froid de gaz chlorhydrique, et abandonnant pendant 12 heures :

	Ether formé.
Acide benzoïque	92-95 0/0
— o-toluique	90-92
— *m*- —	90-91
— *p*- —	92
— 3.5-diméthyl benzoïque	92-93
— 2.4.5-triméthyl benzoïque	83-87
— 2.4.6- — —	8,2-8-4

L'auteur démontre ultérieurement que la petite quantité d'éther formée dans ce dernier cas, était due à une impureté de l'acide (24).

D'autre part, l'acide benzoïque tribromé en 2.4.6 donne 1,4-1,8-1,6 0/0 d'éther, tandis que son isomère, bromé en 3.4.5, donne 92,6-95,6 0/0 d'éther.

Peu de temps après, V. Meyer et Sudborough (25) cherchent à préciser la cause de cet empêchement à l'éthérification, en étudiant les acides suivants :



Les 5 premiers ne donnent pas d'éther; le 6e en donne 95 0/0. D'où la conclusion suivante : Quand, dans l'acide benzoïque, les deux atomes d'hydrogène voisins de CO^2H sont remplacés par des radicaux Br, CH^3, NO^2 (*a*) l'acide n'est plus éthérifiable par l'alcool

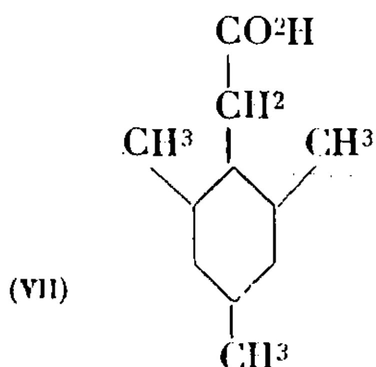
(*a*) D'après les auteurs, le radical OH, en ortho, apporterait également une gène à l'éthérification, mais à un degré moindre que les radicaux précédents : l'acide thymotique, qui ne donne que des traces d'éther à

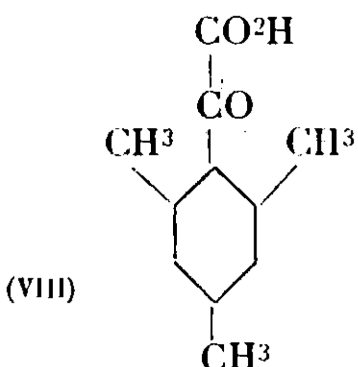
et le gaz chlorhydrique. « *Il est à présumer que ces radicaux voisins de CO^2H gênent, par suite du volume qu'ils occupent, l'accès des groupes alcoyles nécessaires à l'éthérification.* »

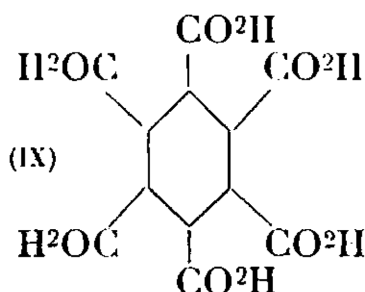
V. Meyer et Sudborough, qui semblent ignorer les travaux de Kehrmann, font ainsi appel à la notion d'encombrement stérique que ce dernier avait développée 4 ans plus tôt.

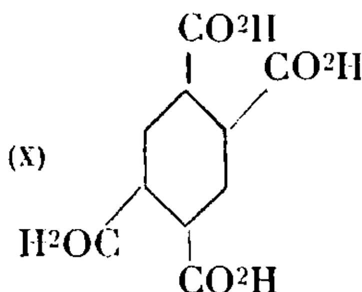
Pour étayer leurs conclusions, V. Meyer et Sudborough étudient encore les acides mésitylacétique (VII) et mésitylglyoxylique (VIII) pour lesquels les 2 positions ortho sont occupées par des CH^3, mais où la fonction acide est éloignée de ces radicaux CH^3. Ces acides donnent 90 et 96 0/0 d'éther.

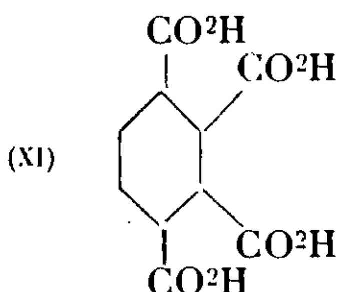
L'acide mellique (IX) ne donne pas d'éther (fait déjà signalé par Kraut, 24); l'acide pyromellique (X) donne un tétraéther, son isomère, l'acide prehnitique (XI) un diéther.





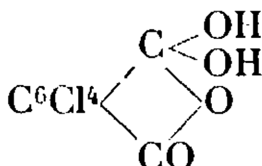






L'acide trichloro-2.4.6-benzoïque ne donne pas d'éther, tandis que ses isomères chlorés en 2.4.5 et 3.4.5 se laissent facilement éthérifier,

Seul parmi les acides benzoïques di-*o*-substitués, l'acide tétrachlorophtalique fait exception à la règle, et donne facilement un monoéther, ce que les auteurs interprètent en admettant que l'acide *o*-chlorophtalique agit sous la forme :



qui ne présente plus de fonction acide, au sens ordinaire du mot (25).

froid, s'éthérifie lentement à chaud, et finit par donner de grandes quantités d'éther. Remarquons que les auteurs ne semblent pas avoir essayé l'ethérification à chaud des acides portant les autres radicaux, et ceci n'est pas sans diminuer singulièrement la valeur de leur conclusion quant au radical OH.

Cette exception se trouve d'ailleurs généralisée plus tard par Rupp (26), pour les acides tétrabromo- et tétraiodo-*o*-phtaliques qui s'éthérifient facilement, tandis que leurs isomères, les acides tétra-, chloro-, bromo- ou iodo-, méta-ou paraphtaliques ne donnent aucun éther.

Dans les exemples précédents, nous voyons une série d'acides pour lesquels l'éthérification *ne se fait pas du tout* dans les conditions expérimentales employées. Il y a vraiment *empêchement* à la réaction.

Un point de vue légèrement différent apparaît dans les travaux ultérieurs de V. Meyer, qui étend ses recherches aux acides benzoïques monosubstitués en ortho, pour lesquels il peut constater non un empêchement, mais une difficulté à l'éthérification, ainsi qu'à la saponification de leurs éthers.

Un mémoire important sur cette question est celui de Kellas (27), qui étudie l'éthérification des acides benzoïques *o*-, *m*- et *p*-méthylés, chlorés, bromés, iodés, nitrés, hydroxylés, ainsi que la saponification de leurs éthers méthyliques.

Les conclusions de ce travail ne confirment qu'en partie les vues de V. Meyer : les dérivés *o* s'éthérifient et se saponifient plus difficilement que les dérivés para : mais il arrive que *certains éthers o substitués se saponifient plus vite que le benzoate de méthyle lui-même*. C'est le cas des dérivés nitrés et chlorés. Je reviendrai plus tard sur ces cas, qui paraissent contredire la théorie de l'empêchement stérique.

A partir de cette époque, les travaux sur l'empêchement stérique se multiplient rapidement, surtout en Allemagne, en Russie et en Angleterre, mais peu en France. Les réactions étudiées deviennent de plus en plus nombreuses, de plus en plus variées, et pour la même réaction, les conclusions ne sont pas toujours concordantes d'un auteur à l'autre.

Il est peu commode de suivre ces travaux d'après leur ordre chronologique. Une bibliographie complète de la question dépasserait de beaucoup le cadre de cette conférence, un volume entier y suffirait à peine.

De plus ce serait là un travail de longue haleine, rendu difficile par le fait que beaucoup d'exemples ayant trait à la question, se trouvent disséminés dans des mémoires dont le titre ne laisse en rien supposer l'existence de tels exemples.

Je me bornerai donc à exposer les principaux résultats obtenus dans le cas des fonctions simples et des réactions les plus courantes, pour lesquelles le facteur stérique a été mis en évidence.

Ces résultats seront exposés dans l'ordre suivant :

Ethérification des acides, des alcools.

Saponification des éthers-sels, des lactones.

Hydrolyse des amides, des chlorures d'acides, des nitriles.

Action des cétones sur le bisulfite, la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, sur les magnésiens.

Réaction des amines : action sur les dérivés halogénés, sur les

aldéhydes. Oxydation des amines tertiaires. Condensation en para des amines *o* substituées.

Hydrogénations catalytiques par le platine et le palladium.

Mais avant d'aborder l'étude de ces différents chapitres, il convient de s'arrêter un instant pour préciser quelque peu la notion même d'empêchement stérique.

Le langage cinétique permet de traduire facilement l'un des aspects de cette notion : pour que les deux molécules A et B réagissent l'une sur l'autre, il est nécessaire qu'elles se rencontrent, et que, de plus, chacune d'elles soit à un niveau énergétique assez élevé. Mais ces conditions *nécessaires* ne sont pas toujours suffisantes ; si les deux molécules sont quelque peu compliquées et possèdent chacune une fonction, il faut encore que lors du choc, *le contact se fasse entre les deux fonctions*, et non entre deux parties quelconques des molécules. Dans ce dernier cas, le choc sera inefficace, à moins toutefois que les champs de forces au point de contact, ne soient suffisants pour maintenir unies les deux molécules sous forme d'association moléculaire, laquelle aura tout le temps nécessaire pour se réarranger de façon à laisser venir les deux fonctions en contact (*a*).

Plaçons-nous dans le cas où le choc n'est efficace que lorsqu'il se fait sur la fonction. Si l'espace voisin de la fonction est encombré de radicaux, ces radicaux forment bouclier, protègent la fonction contre les molécules de réactif, diminuent le nombre de chocs efficaces, et diminuent par suite la vitesse de réaction.

Comment évaluer l'effet protecteur apporté par un radical. Pour Kehrmann, pour V. Meyer, l'effet est d'autant plus *grand* que le radical est plus *gros*.

Dans certains travaux, ce n'est même pas le volume qui est pris en considération, mais le poids du radical, le poids n'étant pas proportionnel au volume, ne semble pas susceptible de servir de mesure à l'encombrement.

Mais le volume même du radical ne saurait mesurer l'encombrement que le radical apporte *au voisinage* de la fonction. Le volume du radical n'a pas plus de valeur, au point de vue qui nous occupe que le volume de la molécule entière. Ce qui importe, *c'est la structure de la molécule au voisinage de la fonction, et par conséquent, la structure du radical près de son point d'attache.*

On peut prendre pour évaluer l'encombrement *l'angle solide minimum sous lequel on voit le radical depuis la fonction*, c'est-à-dire l'angle dans lequel la fonction se trouve efficacement protégée contre le bombardement des molécules de réactif.

Appliquons cette définition aux cas de deux radicaux isomériques de même volume, mais de structure différente : les radicaux

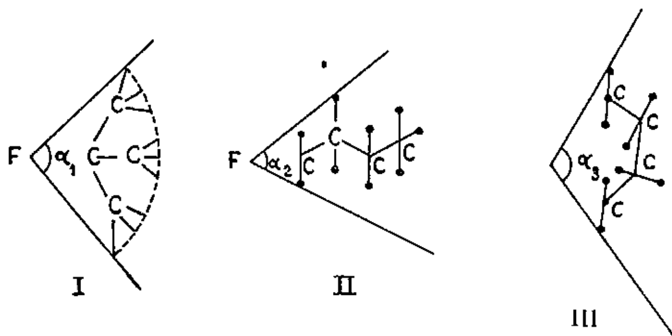
(*a*) Cette restriction permet déjà d'entrevoir que toutes les réactions ne seront pas sensibles à l'empêchement stérique, en particulier la protection apporté par le radical sera d'autant moins efficace que l'attraction entre la fonction et le réactif sera plus forte.

butyle et pseudobutyle, supposés liés directement à la fonction (*a*).

Le radical pseudobutyle se présente forcément en boule (*fig.* I); il est vu de la fonction sous un grand angle α_1.

Le radical butyle peut, par contre se présenter sous des formes différentes; il peut être allongé comme dans la figure II, et l'angle α_2 est plus petit que l'angle α_1. Il peut être quasi cyclique et orienté comme dans la figure III et l'angle α_3 est grand; mais cet angle ne correspond pas à une zone de protection efficace.

En effet, d'après le principe de la liaison mobile, le radical peut se déformer sous la plus faible cause; les groupes CH^3 ou CH^2, éloignés de la fonction, peuvent se déplacer en tous sens par rapport à cette fonction, sous l'influence du moindre choc, et, compte tenu des masses respectives, ce groupe ne constituera pas, en général, un obstacle suffisant pour faire rebondir la molécule de réactif. En première approximation, l'effet se réduit à l'encombrement donné par la partie $\mathrm{C}{-}\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}{<}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}}$ qui détermine le contour apparent du radical vu de la fonction, quand ce radical est placé de façon que α soit minimum (*fig.* II).



La zone de protection efficace est donc plus grande pour le radical pseudobutyle que pour le radical butyle.

On verrait de même qu'elle est plus grande pour le radical isopropyle que pour le radical propyle.

D'une façon générale, si l'on considère des radicaux isomériques, *l'empêchement stérique croîtra du primaire au secondaire, du secondaire au tertiaire.* En d'autres termes, *cet empêchement sera d'autant plus grand que le radical sera plus ramifié au point d'attache.*

Dans la série des radicaux gras normaux, l'empêchement croîtra notablement de CH^3 à C^2H^5, et légèrement ensuite d'un terme à l'autre.

Un *petit* radical ramifié au point d'attache apportera un empêchement stérique supérieur à celui d'un *gros* radical non ramifié

(*a*) Ou lié d'une façon rigide à la fonction par le côté d'un cycle, comme dans les fonctions aromatiques *o*-substituées.

au point d'attache. *On pourra donc augmenter la grosseur d'un radical, tout en diminuant son empêchement stérique* c'est ce qui aura lieu si de $-C\begin{smallmatrix}/CH^3\\-CH^3\\ \backslash CH^3\end{smallmatrix}$ l'on passe à $CH^2-C\begin{smallmatrix}/CH^3\\-CH^3\\ \backslash CH^3\end{smallmatrix}$ ou à $CH^2-CH^2-C\begin{smallmatrix}/CH^3\\-CH^3\\ \backslash CH^3\end{smallmatrix}$.

Il serait vain, semble-t-il, de chercher plus de précision dans ces conditions *a priori*, étant donnée l'incertitude qui existe sur la configuration exacte des radicaux et des molécules.

Dans quelle mesure la notion d'empêchement stérique permet-elle de prévoir les vitesses de réaction ?

Par un simple examen de la formule développée des deux molécules mises en jeu, on reconnaît aisément si l'empêchement stérique est fort ou non, et cependant l'on n'a pas ainsi de renseignements bien précis sur la vitesse de réaction.

C'est qu'en effet l'introduction d'un radical apporte autre chose dans la molécule qu'un encombrement : ce radical modifie les propriétés de la fonction, soit par *un échange direct de valences résiduelles avec la fonction*, soit par une perturbation *transmise de proche en proche le long de la chaîne* ; pour ces deux causes, l'aptitude réactionnelle de la fonction se trouve modifiée.

L'échange direct de forces entre le radical et la fonction semble responsable en partie de l'affaiblissement des propriétés de cette dernière. Pour certains auteurs ce serait même la cause unique de l'empêchement stérique.

Ces forces s'échangent dans l'angle solide envisagé ci-dessus ; mais si l'on connaît ainsi l'*étendue* du champ de forces, on n'a pas de renseignements sur son intensité ; aussi ce point de vue, quelque intéressant soit-il, n'a pu être développé jusqu'à présent, faute d'éléments (*a*).

Par contre, l'effet produit par l'introduction du radical et transmis par la chaîne, a fait récemment l'objet de théories variées et de multiples travaux.

Ces théories cherchent à déterminer la répercussion de l'introduction du radical sur la mobilité ou sur le caractère plus ou moins positif ou négatif du groupe d'atomes qui se détache de la fonction lors de la réaction. Elles laissent prévoir l'aptitude réactionnelle de la fonction à partir du moment où la molécule de réactif, convenablement orientée, se trouve en présence de la fonction.

Les considérations d'empêchement stérique, ne sont ni en accord ni en désaccord avec ces théories. Elles s'y superposent simplement.

La vitesse de réaction apparaît donc comme une résultante de l'aptitude réactionnelle de la fonction, que j'appellerai facteur chi-

(*a*) Les travaux récents de Mme Ramart-Lucas et Mme Bruzeau (*C. R.* 1931, t. **192**, p. 147 sur le spectre d'absorption des cétones α-substituées, qui mettent en évidence l'action directe des radicaux alcoyles sur la fonction, laissent espérer que l'on pourra ainsi obtenir des renseignements précis sur cette action directe et par suite arriver à une analyse plus poussée de l'empêchement stérique.

mique, et du facteur stérique, et cette résultante seule est accessible à l'expérience.

La difficulté sera donc de reconnaître ce qui revient à l'un et l'autre facteur. Nous en verrons des exemples par la suite, à propos de l'éthérification et de la saponification.

Si l'on ne parvient pas à mettre en relief le rôle du facteur chimique, il est prudent pour étudier l'empêchement stérique de s'en tenir à la comparaison de radicaux à faible individualité chimique, comme les résidus paraffiniques, c'est-à-dire de s'en tenir à la comparaison des homologues ou des isomères, ce qui représente encore un vaste domaine.

Toutefois, dans les cas où l'empêchement stérique est très prononcé, le facteur stérique est le plus souvent dominant : c'est ce qui arrive *lorsque la réaction conduit à une substance présentant une zone à très forte densité de carbone.*

Ceci demande quelque éclaircissement.

L'empêchement stérique présenté par une molécule est *variable suivant le réactif qu'on lui oppose* ; la molécule de réactif est-elle petite, ou sa fonction est-elle dégagée du reste de la molécule, l'empêchement stérique sera faible ; la fonction du réactif a-t-elle au contraire son voisinage encombré de radicaux, l'empêchement stérique sera très grand ; ce sera pour ainsi dire un empêchement stérique au second degré que l'on rencontrera pour bâtir la molécule résultante doublement encombrée.

C'est un fait bien connu des organiciens, qu'il est difficile de construire des molécules ayant une zone très condensée : en série grasse, l'on ne connaît pas (*a*) d'alcool tertiaire ayant trois radicaux tertiaires, ou même secondaires unis au groupe COH ; tandis que le tripropylcarbinol a été préparé par quatre procédés différents, le triisopropylcarbinol n'a pu être préparé, bien que plusieurs chimistes s'y soient efforcés.

De même l'on ne connaît pas d'amine grasse ayant trois radicaux secondaires ou tertiaires unis à l'azote ; la tripropylamine est connue, la triisopropylamine ne l'est pas ; les tributyl- et triisobutylamines sont connues, les tributyl (sec.) et tripseudobutylamines ne le sont pas.

Nous pouvons donc admettre comme un fait d'expérience que les réactions qui conduisent à la synthèse d'un corps à zone très condensée en carbone, ne se réalisent qu'avec difficulté (*b*). *Ce fait se présente comme une conséquence naturelle de l'empêchement stérique.*

Un corollaire immédiat s'impose.

Considérons deux corps A et B qui, agissant l'un sur l'autre, donnent un produit principal et un produit secondaire. Modifions progressivement A et B, de façon à encombrer de plus en plus le voisinage des deux fonctions ; si, des deux réactions, la réaction principale est celle qui conduit au corps à zone plus dense, elle

(*a*) D'après la dernière édition du *Beilstein*.

(*b*) L'accumulation des radicaux secondaires, et surtout tertiaires, conduit à des zones fortement condensées en carbone ; si l'on considère par exemple le tétrapseudo-butylméthane, les 13 carbones sont répartis comme ils le seraient dans le diamant.

sera plus sensible à l'empêchement stérique, et de principale qu'elle était avec les molécules simples, elle deviendra secondaire avec les molécules ramifiées, ou disparaîtra même totalement.

Nous en verrons des exemples par la suite, dans l'action des magnésiens sur les cétones, ou des dérivés dihalogénés sur les amines.

L'empêchement stérique peut donc modifier le cours normal des réactions.

C'est là un aspect de l'empêchement stérique qui mériterait une étude systématique.

Ethérification. — Structure de l'acide.

L'influence de la structure de l'acide R–CO^2H sur sa vitesse d'éthérification a fait l'objet de nombreux travaux, dont les conclusions sont parfois contradictoires. Toutefois les auteurs s'accordent sur ce point, qu'il y a lieu de distinguer entre l'éthérification faite en présence d'un catalyseur (HCl) ou par chauffage direct du mélange alcool–acide.

Ethérification en présence de catalyseur. — Parmi les travaux les plus importants, au point de vue qui nous occupe, il y a lieu de citer ceux de V. Meyer sur les acides benzoïques substitués, de Wegscheider sur les diacides, de Goldschmidt sur les acides aromatiques, de Sudborough sur les acides saturés, gras et aromatiques, sur les acides éthyléniques, sur les acides succiniques, cyclanecarboniques, etc.

De l'ensemble des données ainsi accumulées, il résulte que l'*introduction des radicaux en α par rapport à CO^2H dans les acides gras et en ortho dans les acides aromatiques, a pour effet de diminuer la vitesse de réaction.* De deux isomères, celui dont la formule est la plus ramifiée au voisinage de CO^2H, est celui qui donne la réaction la plus lente.

Voici ci-dessous quelques résultats justifiant ces conclusions :

Acides acétiques substitués (Sudborough et Loyd, 28). — Expériences faites à 14°,5 dans l'alcool éthylique absolu, concentration de l'acide organique $n/10$, de HCl $n/40$, temps compté en heures (E constante de vitesse, K constante de dissociation) (*a*).

On ne peut davantage attribuer la variation de vitesse à l'augmentation de poids moléculaire : les acides gras normaux, de l'acide butyrique à l'acide stéarique, s'éthérifient avec une vitesse constante (30).

L'effet structure apparaît au contraire nettement, en particulier si l'on compare les isomères suivants (30).

Il n'y a pas parallélisme entre la vitesse d'éthérification et la force de l'acide : dans les triades d'acides chlorés ou bromés, la vitesse diminue quand augmente la force de l'acide ; au contraire, la comparaison des acides monohalogénés entre eux, des acides diméthyl- et triméthylacétiques entre eux, et enfin des acides mono-

(*a*) Voir également les mesures de Gyr sur les acides acétiques substitués (29).

halogénés aux acides diméthyl- et triméthylacétiques amène à la conclusion inverse : l'acide s'éthérifie d'autant pins vite qu'il est plus fort.

	E	K		E	K
CH^3-CO^2H........	3,661	1,8 × 10^{-5}	CH^2Cl-CO^2H	2,432	1,55 × 10^{-3}
$CH^3-CH^2-CO^2H$...	3,049	1,34 —			
$CH^3 > CH-CO^2H$ / CH^3...	1,019	1,44 —	$CHCl^2-CO^2H$	0,064	51,4 —
CH^3, CH^3, CH^3 > $C-CO^2H$....	0,0909	0,98 —	$C-Cl^3-CO^2H$	0,037	1210 —
$C^6H^5-CH^2-CO^2H$..	2,068		CH^2Br-CO^2H	1,994	1,38 —
C^6H^5, C^6H^5 > $CH-CO^2H$..	0,0558		$CHBr^2-CO^2H$	0,051	
			CBr^3-CO^2H	0,0134	
			CH^2I-CO^2H	1,713	0,75 —

(Ethérification faite à 15° dans l'alcool méthylique, en présence de HCl, la constante étant calculée avec HCl supposé normal, temps en heures),

$C^4H^9-CO^2H$

CH^3-CO^2H................	104
$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H$..	53,5
CH^3, CH^3 > $CH-CH^2-CO^2H$......	12,3
CH^3-CH^2, CH^3 > $CH-CO^2H$......	12,6
CH^3, CH^3, CH^3 > $C-CO^2H$............	3 b)

$C^5H^{11}-CO^2H$

$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H$........	51,5
CH^3 CH^3 \ / CH | $CH-CO^2H$ | CH^3	1,25

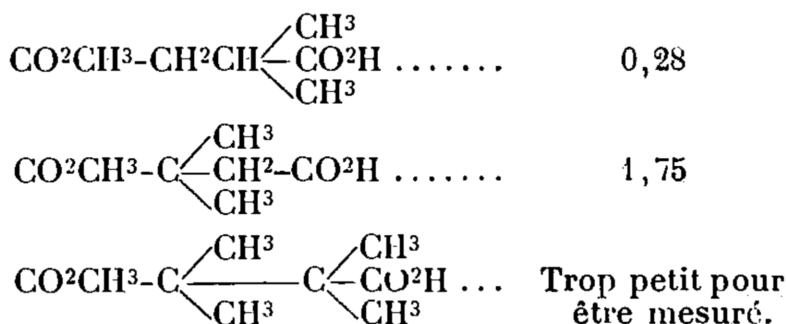
Il y a lieu de signaler ici l'influence du radical isopropyle, bien plus marquée que celle du radical propyle.

Acides succiniques. — Biaise (31) a montré que l'éthérification complète de l'acide diméthylsuccinique est plus difficile que celle de l'acide succinique, et qu'elle se fait en deux temps, en donnant intermédiairement l'éther acide (acide au carbone tertiaire).

Des mesures de Bone, Sudborough et Sparkling (32) sur l'éthérification des succinates acides de méthyle, extrayons les exemples suivants (constante calculée comme ci-dessus).

$CO^2CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H$	....	17,51
$CO^2CH^3-CH(CH^3)-CH(CH^3)-CO^2H$	Indédoublable......	1,40
	Racémique.........	0,78

(b) Cette valeur a été calculée en comparant les mémoires (28) et (30).

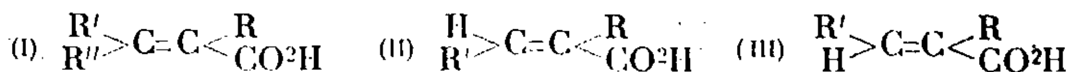


L'action d'un CH^3 est plus marquée quand il est en α par rapport à CO^2H que lorsqu'il est en β; cependant, même en β, l'action est très nette; il ne faut pas oublier que situé en β, CH^3 peut être, dans l'espace, très rapproché de CO^2H pour certaines positions de la molécule.

Acides éthyléniques. — L'introduction de radicaux méthyle sur la double liaison des acides α-éthyléniques diminue également la vitesse de réaction (Sudborough et Davies, 33). E est calculé comme précédemment; l'éthérification est faite dans l'alcool éthylique :

Acide acrylique	$CH^2{=}CH{-}CO^2H$	3,09
— crotonique	$CH^3{-}CH{=}CH{-}CO^2H$	1,026
— méthylacrylique	$CH^2{=}C(CH^3){-}CO^2H$	0,842
— tiglique	$CH^3{-}CH{=}C(CH^3){-}CO^2H$	0,408
— β.β-diméthylacrylique	$(CH^3)(CH^3){>}C{=}CH{-}CO^2H$	0,285
— angélique	$(CH^3)(H){>}C{=}C{<}(CO^2H)(CH^3)$	0,116
— triméthylacrylique	$(CH^3)(CH^3){>}C{=}C{<}(CO^2H)(CH^3)$	0,0424

Citons encore un mémoire dans lequel Sudborough et Loyd (34) étudient 26 acides éthyléniques, dérivant, pour la plupart, des acides cinnamique et allocinnamique qu'ils éthérifient par l'alcool méthylique à l'ébullition en présence de HCl. Les auteurs arrivent aux conclusions suivantes : les acides des types (I) et (II) sont difficiles, les acides du type (III) faciles à éthérifier :



Une application immédiate de ce résultat permet, étant donné deux isomères $R'CH{=}CR{-}CO^2H$, de reconnaître leur structure en comparant les vitesses d'éthérification.

Acides aromatiques. — D'un mémoire de Sudborough et Turner (35), nous extrayons les constantes suivantes trouvées dans l'éthérification dans l'alcool éthylique en présence de HCl (E calculé comme ci-dessus) :

	$E_{15°}$	$E_{20°}$
Acide benzoïque	0,283	0,437
— *o*-méthylbenzoïque	0,092	
— *o*-éthyl —	0,056	
— *o*-propyl —	0,049	
— *o*-phényl —	0,051	
— *o*-oxy —	0,0129	
— *o*-chloro —	0,105	
— *o*-bromo benzoïque	0,085	
— *o*-iodo —	0,0625	
— *o*-nitro —	0,0088	
— *o*-benzoyl —	»	0,244
— *o*-naphtoyl —	»	0,0897
— *o*-phénoxy —	0,471	
— *o*-acétyl —	7,69	

Sur les 13 substituants placés en ortho, 11 diminuent la vitesse; seuls les groupements C^6H^5O- et CH^3CO augmentent la vitesse, le premier légèrement, le second considérablement. Dans ce dernier acide, il est possible que, comme il a été indiqué dans de semblables cas (36), la forme oxyphtalidique $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C{=}O \\ \quad >O \\ C{-}CH^3 \\ | \\ OH \end{matrix}\right.$ joue un rôle dans l'éthérification.

Sirks (37), dans une éthérification des 6 acides benzoïques dinitrés, a obtenu les constantes suivantes en employant l'alcool éthylique à 98°,2 en présence de HCl (E calculé ci-dessus) :

	$E_{25°}$	$E_{40°}$	$E_{50°}$
Acide benzoïque	0,0132		
— *m*-nitrobenzoïque	0,0071		
— *o*- —	0,0010		
— 3.4-dinitrobenzoïque	0,0086	0,0330	0,077
— 3.5- — —	0,0053	0,0280	0,060
— 2.3- — —	0,0005	0,0025	0,0071
— 2.5- — —	0,0003	0,0027	0,0076
— 2.4- — —	0,0002	0,0017	0,0056
— 2.6- — —	trop petit pour être mesuré		

Les acides 3,4 et 3,5, qui n'ont pas de substitution en ortho, s'éthérifient plus vite que les trois suivants, qui ont un groupe NO^2 en ortho. Quant au dernier où les 2 NO^2 sont en ortho, l'éthérification est si lente, qu'elle n'est pas mesurable, même à 50°.

« Pour chacun des acides examinés, dit l'auteur, nous voyons que la constante d'éthérification augmente avec la température; cet accroissement est plus grand à basse température qu'à température plus élevée. Le coefficient de température, entre deux températures déterminées, n'est pas le même pour tous les isomères, et est en général le plus grand là où E est le plus petit ». Si l'on admet

que le facteur stérique est responsable des différences constatées, cette dernière remarque revient à dire que l'*empêchement stérique diminue quand la température augmente.*

Les exemples précédents joints à ceux qui ont été mentionnés dans l'introduction, prouvent surabondamment que l'examen de la formule développée d'un acide organique R-CO^2H peut donner de précieux renseignements sur la facilité avec laquelle cet acide s'éthérifie; l'*accumulation de substituants au voisinage de CO^2H entrave presque toujours l'éthérification de l'acide* par l'alcool et l'acide chlorhydrique.

L'effet produit atteint son maximum dans le cas des acides benzoïques diorthosubstitués.

Ethérification directe. — Les travaux faits en vue de relier la structure des acides organiques à leur vitesse d'éthérification par chauffage direct avec un alcool, sont moins nombreux que ceux où l'on a employé un catalyseur; ils sont aussi moins concordants quant aux conclusions.

Pour interpréter avec fruit les résultats obtenus, il paraît nécessaire d'admettre que *deux facteurs au moins peuvent intervenir, se superposer, et parfois se contrarier: l'empêchement stérique et la force de l'acide*, les acides s'éthérifiant d'autant plus vite qu'ils sont plus forts.

Ceci se déduit de l'examen du tableau suivant, où figurent les données que Michaël a obtenues dans l'éthérification des acides benzoïques, par chauffage à 135° avec l'alcool méthylique, et qui, d'après l'auteur, sont en opposition avec la notion d'empêchement stérique (38):

	Ether formé au bout de		
	10 h.	14 h.	Force de l'acide
Acide benzoïque	13	20,4	6×10^{-5}
— *o*-nitrobenzoïque	13,8	18,3	616 —
— *m*-nitro —	42,8		34 —
— *p*-nitro —	29,7		40 —
— *o*-méthyl —	8		12 —
— *m*-méthyl —	11		5 —
— *p*-méthyl —	13		5 —
— *o*-chloro —	15,2	22	132 —
— *p*-chloro —	24,1		9 —
— *o*-bromo —		20,3	145 —
— *o*-iodo —		19	—
— *o*-oxy —		16,1	102 —
— 2.4-dinitrobenzoïque	17,2		3200 —
— 3.5-dinitro —	56,3		177 —
— 2.6-dibromo —	4,6		—
— 2.4.6-triméthylbenzoïque	2,1 (*a*)		—

Comparons dans ce tableau l'acide benzoïque et les acides substitués en méta ou para, c'est-à-dire ceux pour lesquels le facteu

(*a*) La faible quantité d'éther formée n'augmentant pas en fonction du temps, Michaël admet qu'elle est due à une impureté.

stérique ne peut jouer qu'un rôle secondaire, par suite de l'éloignement de CO^2H du substituant; la vitesse d'éthérification, sans varier d'une façon parallèle à celle de l'acide, *augmente* cependant à chaque fois que la force subit *une augmentation notable;* les acides les plus faibles (*m.* et *p.* méthyl) sont ceux qui ont les plus petites vitesses; l'acide le plus fort (3.5 dinitro) est celui qui présente la plus grande vitesse; en substituant dans l'acide benzoïque le groupe NO^2 une première fois, puis une seconde fois en méta, on augmente la force de 6 à 34, puis à 177, tandis que le pourcentage d'éther formé passe de 13 à 42, puis 56 0/0.

Au contraire, pour les acides substitués en ortho, qui, dans tous les exemples cités sont plus forts que l'acide benzoïque, *le facteur stérique et la force de l'acide agissent en sens inverse.* Aussi, bien que plus forts que leurs isomères méta et para, les acides ortho présentent-ils, *dans tous les cas cités*, une vitesse plus petite que celle de leurs isomères. La présence de 2 CH^3 en ortho, qui modifie vraisemblablement peu la force de l'acide, diminue la vitesse de réaction dans des proportions telles qu'elle n'est plus mesurable dans les conditions de l'expérience.

Ainsi analysés, les résultats de Michaël n'apparaissent pas en contradiction avec la notion d'empêchement stérique comme le pensait l'auteur; ils en apportent au contraire la confirmation.

Rappelons encore les données obtenues par Menschutkin, en chauffant les acides gras avec l'alcool isobutylique à 155° pendant une heure : les acides $R-CH^2CO^2H$ s'éthérifient plus facilement que les acides $\frac{R}{R'}CH-CO^2H$, et ceux-ci plus facilement que les acides $\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}C-CO^2H$. Exemples :

$CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H$	33,25	$(CH^3)_3C-CO^2H$	8,29
$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H$	33,08		
$(CH^3)_2>CH-CO^2H$	29,03	$(CH^3)_2(C^2H^5)C-CO^2H$	3,45
$\frac{CH^3}{C^2H^5}>CH-CO^2H$	21,50		

Ici, les acides étudiés sont de force peu différente; l'empêchement stérique devient sensible surtout pour les acides tertiaires. Si l'on se reporte au tableau de la page 951, sur l'éthérification catalytique des mêmes acides, on voit que les différences y sont plus marquées — on arrive à la même constatation en comparant les résultats obtenus par les deux méthodes sur les acides benzoïques : *la structure de l'acide joue un rôle plus important dans l'éthérification catalytique que dans l'éthérification directe.* Cette dernière est faite à haute température (135° dans les expériences de Michaël, 155° dans celles de Menschutkin), tandis que l'éthérification catalytique est faite à la température ordinaire — peut-être est-ce là une des causes de la différence constatée dans les deux modes d'éthérification.

Éthérification. — Role de la structure de l'alcool.

Les travaux sur la vitesse d'éthérification, qui ont trait à la structure de l'alcool, sont bien moins nombreux que ceux qui ont trait à la structure de l'acide.

Menschutkin (40) chauffe à 155° un mélange équimoléculaire d'alcool et d'acide acétique; il détermine la quantité d'éther formé au bout d'une heure. Les nombres trouvés varient de 66 à 69 0/0 pour les alcools primaires, de 17 à 26 pour les secondaires, de 0,86 à 2,15 pour les tertiaires. Mais pour ces derniers, il y a une déshydratation qui enlève toute précision aux nombres donnés.

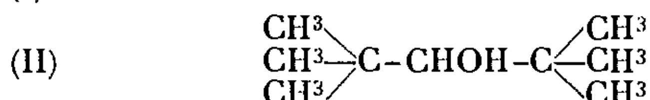
Menschutkin (41) obtient des résultats analogues en faisant agir l'anhydride acétique à 100°, sur les alcools en solution benzénique. Ainsi les 4 alcools en C^4H^9OH ont des constantes de vitesse qui, rapportées à celle de l'alcool méthylique prise égale à 100, sont de :

$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$	44	$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$ ...	11,6
$(CH^3)(CH^3){>}CH\text{-}CH^2OH$	38	$(CH^3)(CH^3){>}C{<}(OH)(CH^3)$	0,8

La vitesse diminue lentement quand augmente le poids moléculaire passant de 47,9 pour l'alcool éthylique à 16,5 pour l'alcool myricique $C^{29}H^{59}\text{-}CH^2OH$.

Le dibutylcarbinol (I) s'éthérifie environ 36 fois plus vite que le dipseudobutylcarbinol (II), avec l'anhydride acétique à 100° (*a*).



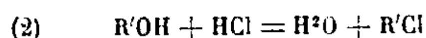


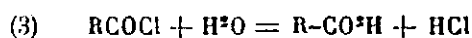
Norris (42) et ses collaborateurs étudient l'action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle sur les alcools en solution benzénique. Les constantes de vitesse obtenues à 25°, varient, pour les alcools primaires saturés de série grasse, entre 0,184 et 0,066, pour les secondaires entre 0,010 et 0,0027, pour les tertiaires, entre 0,0027 et 0,0014.

Les données des auteurs montrent (*b*) en particulier qu'un alcool primaire, ayant un chaînon en α, s'éthérifie plus lentement que ses isomères pour lesquels le chaînon est éloigné de la fonction alcool.

(*a*) Vavon et Zaremba, exp. inédites.

(*b*) Les nombres donnés par les alcools tertiaires sont beaucoup trop forts, comme l'ont fait remarquer Meisenheimer et Schmidt (43) : Norris suit la réaction en titrant l'acide formé d'après (I) $RCOCl + R'OH = RCO^2R' + HCl$; or, avec les alcools tertiaires, HCl réagit très vite en donnant le chlorure alcoolique et de l'eau qui décompose le chlorure d'acide en libérant à nouveau HCl :





L'acide titré par Norris peut donc être composé, en grande partie, d'acide *p*-nitrobenzoïque, et non par le seul acide chlorhydrique résultant de l'éthérification normale (I).

Exemples :

$C^3H^7-CH^2OH$.	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2OH$	0,074
	$\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2OH$	0,031
$C^4H^9-CH^2OH$.	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2OH$	0,079
	$CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2OH$	0,073
	$CH^3-CH^2-CH(CH^3)-CH^2OH$	0,036
$C^5H^{11}-CH^2OH$.	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2OH$	0,085
	$CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2OH$	0,068
	$CH^3-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2OH$	0,075
	$CH^3-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2OH$	0,034

Michaël (44) dans l'éthérification par l'acide trichloracétique trouve également que les alcools primaires réagissent beaucoup plus vite que les secondaires; par contre, les tertiaires réagissent un peu plus vite que les secondaires.

D'après Petrenko-Kritschenko et Bogatsky (45), qui ont repris l'étude de l'éthérification des alcools par action directe des acides, la structure de l'alcool jouerait un rôle *essentiellement variable suivant la force de l'acide.*

Les auteurs opèrent en solution benzénique à 100°, sur des mélanges équimoléculaires d'alcool et d'acides acétique, trichloracétique ou chlorhydrique. Les constantes de vitesse sont les suivantes :

	Acide acétique	Ac. trichloracétique	Ac. chlorhydrique
CH^3-CH^2OH	417×10^{-5}	2550×10^{-5}	348×10^{-4}
$CH^3-CHOH-CH^3$	237 —	644 —	477 —
$\frac{CH^3}{CH^3}>C<\frac{OH}{CH^3}$	212 —	692 —	2670 —
$C^6H^5-CH^2OH$	244 —	815 —	372 —
$C^6H^5-CHOH-C^6H^5$	141 —	127 —	6060 —
$\frac{C^6H^5}{C^6H^5}>C<\frac{OH}{C^6H^5}$	40 —	197 —	28480 —

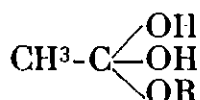
Ces résultats montrent surtout la différence tranchée qui existe entre l'éthérification par es acides organiques et par l'acide

chlorhydrique, ce dernier réagissant très facilement sur les alcools tertiaires.

Peut-être faut-il rapporter cette différence à un mécanisme différent, la coupure se faisant entre RO et H avec l'acide acétique (*a*), R et OH avec l'acide chlorhydrique :


(1) $CH^3CO\text{-}OH + HOR \rightarrow H^2O + CH^3CO\text{-}OR$
(2) $HCl + HOR \rightarrow H^2O + RCl$

la réaction (1) pouvant d'ailleurs se faire avec formation transitoire d'un produit d'addition :



comme l'ont admis différents auteurs (46 à 50), en particulier L. Henry, et tout récemment Ch. Prévost.

En résumé, si l'on s'en tient à l'action des acides faibles, de l'anhydride acétique, du chlorure de *p*-nitrobenzoyle, l'éthérification devient de plus en plus difficile, quand on remplace les hydrogènes de R CH^2OH par des radicaux, pour passer des alcools primaires aux alcools secondaires, puis aux alcools tertiaires.

D'autre part, parmi les alcools isomères à même fonction, celui qui s'éthérifie le plus lentement est celui qui est le plus ramifié au voisinage de la fonction.

Ces résultats sont en accord avec ce que laisse prévoir l'empêchement stérique.

Par contre l'empêchement stérique ne joue aucun rôle dans l'action des hydracides sur les alcools.

Saponification alcaline des éthers-sels RCO^2R'.

La vitesse de saponification des éthers-sels par les alcalis dépend à la fois de la structure de l'acide et de celle de l'alcool.

Structure de l'acide. — Deux facteurs importants ont été mis en évidence : la force de l'acide et le facteur stérique.

Force de l'acide. — La saponification d'un éther-sel par les alcalis est d'autant plus rapide que l'acide est plus fort.

Ceci résulte en particulier du travail de Kindler (51) sur les éthers éthyliques des acides benzoïques substitués en méta ou para. Dans ce cas, le facteur stérique se trouve éliminé, étant donné la distance qui sépare le substituant de la fonction éther-sel :

(*a*) Cette conception s'accorde avec le fait que les alcools dont le carbone fonctionnel est asymétrique ne subissent en général ni racémisation, ni inversion de Walden quand on les éthérifie pas les acides organiques — ce qui laisse supposer que l'oxygène alcoolique n'a pas quitté le carbone asymétrique. Pour la même raison dans la saponification des éthers-sels la coupure se ferait entre le carbone acide et l'oxygène.

	Vitesse de saponification $K \times 10^3$	Force de l'acide $K \times 10^6$
p-NO^2-C^6H^4-CO^2H	5090	396
m-NO^2- — —	3110	345
m-Br- — —	395	137
p-Cl- — —	212	93
C^6H^5-CO^2H................	49	67
m-CH^3-C^6H^4-CO^2H	34,6	58
p-CH^3- — —	22,9	44
p-NH^2- — —	1,14	11

Le rôle de la force de l'acide apparaît également quand on compare les éthers-sels des acides gras, des acides cétoniques, des acides alcools : l'introduction d'une fonction cétone, alcool ou éther oxyde en α par rapport à la fonction acide, augmente la force de l'acide et parallèlement la vitesse de saponification de l'éther-sel correspondant.

Voici un extrait des données rassemblées sur ce sujet par Skrabal, Pfaff et Airoldi (52). Dans ce tableau figurent les constantes de saponification des éthers éthyliques, K_S par la soude, K_A (*a*) par les acides, et les constantes de dissociation K_D des acides organiques:

	K_S	K_A	K_D
CH^3-CO^2H	6,56	$6,58 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-5}$
$CH^2(OH)$-CO^2H	65,3	7,16 —	15,2 —
$CH^2(OCH^3)$-CO^2H	128	3,93 —	29,4 —
$CH^2(OC^2H^5)$-CO^2H.....	64,8	3,61 —	25 —
$CH^2(OC^3H^7)$-CO^2H.....	52,1	3,57 —	22,1 —
CH^3-CH^2-CO^2H	5,94	$7,06 \times 10^{-3}$	1,34
CH^3-$CH(OH)$-CO^2H ...	63,7	7,66 —	13,8 —
CH^3-CO-CO^2H........	110.000	8,16 —	560 —
CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H...	3,85	5,21 —	1,5 —
CH^3-CO-CH^2-CO^2H ...	28,6	1,07 —	31,6 —

Facteur stérique. — Ce facteur apparaît lorsqu'on compare des éthers-sels dont les acides présentent des forces peu différentes : l'acétate, les mono, di et triméthylacétates d'éthyle ont des vitesses de saponification qui vont en décroissant à mesure que le nombre de radicaux méthyle augmente : Sudborough (53).

De même l'introduction de deux radicaux dans le malonate d'éthyle (diméthyl-, diéthyl-, diallyl-, allylisopropyl-) rend la saponification beaucoup plus lente, Hjeldt (54).

(*a*) Nous reviendrons par la suite sur les valeurs de K_A.

La comparaison des *éthers benzoïques* substitués en ortho avec leurs isomères méta ou para fait apparaître la superposition du facteur stérique au facteur force de l'acide (Kindler, 51 et 55).

	Vitesse de saponification $K \times 10^3$	Force de l'acide $K \times 10^6$
o-Cl-C^6H^4-$CO^2C^2H^5$........	94	1300
p-Cl- — —	212	93
o-Br- — —	93	1450
m-Br- — —	395	1370
o-I- — —	41	1400
p-I- — —	249	
o-NO^2-C^6H^4-$CO^2C^2H^5$......	280	6300
p-NO^2- — —	5090	4000

Pour chaque couple d'isomères, le dérivé ortho présente la plus faible vitesse de saponification, bien qu'il corresponde à l'acide le plus fort (*a*).

La saponification des éthers méthyliques par la potasse *n*/10 dans l'alcool méthylique des acides acétique, mono, di et triphénylacétiques, a donné à Gyr (29) les constantes suivantes (25°).

CH^3-$CO^2C^2H^5$........................	0,0098	
C^6H^5-CH^2-$CO^2C^2H^5$..................	0,0160	
$(C^6H^5)(C^6H^5)>$CH-$CO^2C^2H^5$.................	0,0024	
$(C^6H^5)(C^6H^5)(C^6H^5)>$C-$CO^2C^2H^5$..................	0	rien de décelable au bout de 8 h.

Ce dernier éther n'a rien donné de mesurable, même en employant deux fois la quantité de potasse nécessaire à la concentration normale, et en chauffant pendant 1 heure. Il en est de même pour le *p*-tolyldiphénylacéétate.

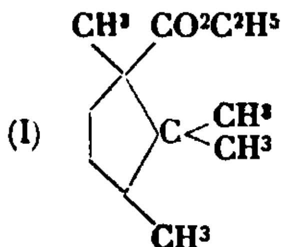
Or, l'acide phénylacétique est plus fort que l'acide acétique $K = 5,56 \times 10^{-6}$, tandis que l'acide triphénylacétique est très faible (56).

Les deux facteurs, force de l'acide et empêchement stérique, s'opposent pour le monophénylacétate et s'ajoutent pour le triphénylacétate, d'où vitesse extrêmement faible pour ce dernier.

Dans le campholate d'éthyle (I) les deux facteurs agissent en même sens (l'acide camphoiique étant très faible $K = 4 \times 10^{-6}$) aussi la potasse aqueuse ou alcoolique est-elle sans action à 100°,

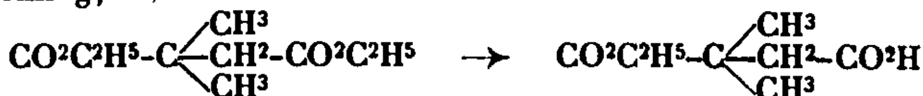
(*a*) Pour des raisons qu'il serait trop long de développer ici, Kindler admet que, pour expliquer l'influence d'une substitution en ortho, il faut faire appel non seulement à la force de l'acide et à l'empêchement stérique proprement dit, mais aussi aux forces échangées directement entre le substituant et la fonction.

et faut-il opérer en tube scellé à 150° pour réaliser la saponification (Guerbet, 57) :



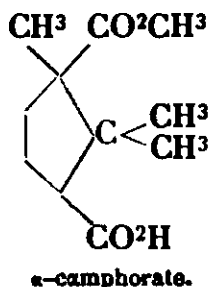
La saponification des éthers des *diacides* met en évidence le rôle des deux facteurs ; les éthers neutres des acides symétriques, acide oxalique, malonique, succinique, etc., se saponifient en deux temps ; le rapport des vitesses de saponification de l'éther neutre et de l'éther acide qui est de 17000 pour l'acide oxalique, tombe à 80 pour l'acide malonique, à 7 pour l'acide succinique, et tombe vers 2 quand la chaîne s'allonge indéfiniment ; il décroît parallèlement au rapport des constantes de dissociation des deux fonctions de la molécule d'acide (Skrabal, 58).

Si l'on passe aux diéthers dissymétriques comme les méthylsuccinate, diméthyl-α.α-succinate, triméthylsuccinate d'éthyle, la saponification ménagée conduit à l'éther acide ayant sa fonction éther près du carbone le plus substitué. (Bone, Sudborough et Sparkling, 32).

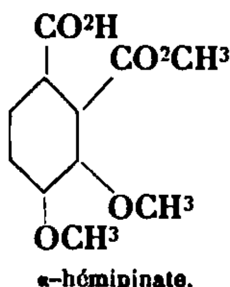


Ici, les constantes d'ionisation des deux éthers acides possibles sont peu différentes, et par suite, seul le facteur stérique est responsable de la saponification sélective.

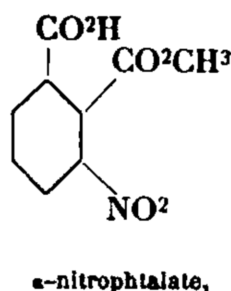
La demi saponification de l'éther neutre des acides camphonique, hémipinique, *o*-nitrophtalique donne, des deux éthers acides possibles α et β, le dérivé α pour lequel la fonction non saponifiée présente le plus grand empêchement stérique (Weigscheider, 59-61). Cette fonction non saponifiée correspond, dans les trois cas cités, au CO^2H le plus acide (61) ; des deux facteurs qui jouent en sens inverse, c'est donc le facteur stérique qui l'emporte :



α-camphorate.



α-hémipinate.



α-nitrophtalate,

L'éthérification par l'alcool en présence de HCl étant également sensible à l'empêchement stérique, le CO^2H qui s'éthérifie difficilement dans e diacide correspondra au CO^2R, qui se saponifie difficilement dans l'éther neutre : *l'éthérification partielle du diacide et*

la saponification partielle de l'éther neutre doivent donc conduire aux deux éthers acides différents. Ceci a été vérifié dans tous les cas de diacides dissymétriques cités ci-dessus.

Structure de l'alcool. — Le rôle de la structure de l'alcool, dans la vitesse de saponification des éthers-sels a été étudié par Smith et Olsson (62), puis par Olsson (63).

Les éthers des alcools primaires se saponifient plus vite que ceux des alcools secondaires, et ceux-ci plus vite que ceux des alcools tertiaires.

Voici les constantes K de saponification par la soude aqueuse à 20° de divers acétates :

	K	S	E		K
$CH^3\text{-}OH$	1,84	100	100	$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$	3,61
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH$	4,57	58	48	$\begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2\\CH^3\text{-}CH^2\end{matrix}>CHOH$	0,34
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$	4,23	54	46	$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\text{-}CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}$	0,037
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CHOH$	1,26	50	44	$\begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2\\CH^3\text{-}CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}$	0,017
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$	3,93	45	38	$\begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}$	0,035
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}CH^2OH$	3,54	16	14		
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$	0,816	10	12		
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}$	0,081	1	0,8		

Les auteurs, rapprochant leurs résultats de ceux de Mentschutkin, montrent qu'il y a un parallélisme étroit entre la saponification alcaline des acétates et leur formation par action de l'anhydride acétique sur l'alcool; ceci se voit sur les colonnes S et E, où figurent les vitesses.

S) de saponification rapportées à celle de l'acétate de méthyle prise = 100.

E) d'éthérification rapportées à celle de l'alcool méthylique = 100.

Ce parallélisme cesse d'exister pour les alcools allylique et benzylique; d'après Olsson, dans la saponification des éthers-sels, il se superposerait au facteur stérique une influence due au caractère négatif de l'alcool, caractère qui rapprocherait l'éther-sel d'un anhydride et faciliterait la saponification de l'acétate, et non l'éthérification de l'alcoool : l'acétate d'allyle se saponifie 2,14 fois plus vite que l'acétate de propyle, tandis que l'alcool allylique s'éthérifie 1,67 fois plus lentement que l'alcool propylique.

Saponification des éthers-sels par les acides. — L'hydrolyse des éthers-sels par les acides minéraux est beaucoup plus lente que par les alcalis, aussi cette technique est-elle peu employée dans les laboratoires. Elle n'en a pas moins donné lieu à de nombreux travaux, dont quelques-uns ont pour objet de relier la vitesse d'hydrolyse à la structure de l'éther, plus spécialement à la structure de l'acide.

Nous nous bornerons à citer ici les conclusions du travail de Skrabal, Pfaff et Airoldi (52), dont les résultats figurent au tableau de la page 959.

« Les constantes K_A de saponification par les acides présentent des variations beaucoup plus petites que celles des constantes K_B de saponification par les bases; les premières varient de 1 à 100, les secondes de 1 à 100.000.

Si l'on compare les constantes K_A ou K_B à celles de l'éther provenant de l'acide non substitué, on voit qu'une substitution peut tout aussi bien augmenter que diminuer la vitesse de saponification, et ceci par superposition de deux effets, La substitution diminue toujours la vitesse aussi longtemps qu'elle n'augmente pas la force de l'acide, l'augmentation de la force de l'acide favorise par contre la saponification. Dans la saponification acide, le facteur retardateur est le plus important (*a*); dans la saponification alcaline, c'est en général l'inverse.

Si la substitution, qui, naturellement, agit surtout quand elle est en α, conduit à un acide peu différent comme force de l'acide point de départ, la vitesse de saponification est toujours fortement diminuée.

C'est le cas des acides à carbone tertiaire en α, comme les acides trialcoylacétiques, dialcoylacétylacétiques (65), dialcoylmaloniques (54 et 66), tétraalcoylsucciniques (67). Leurs éthers sont extrêmement résistants contre les agents de saponification ».

A titre d'exemple, rappelons que Brown et Walker n'ont pu saponifier le tétraéthyisuccinate d'éthyle, même partiellement, ni par la potasse alcoolique, concentrée à l'ébullition, ni par l'action à chaud, et en tube scellé, de l'acide bromhydrique fumant (67).

LACTONES.

Les lactones étant des éthers-sels internes, leur formation et leur hydrolyse s'apparentent en quelque point à celles des éthers-sels. Mais le facteur dominant dans la formation des lactones est la position respective des fonctions acide et alcool, et dans l'hydrolyse, la tension du cycle.

On peut néamoins retrouver trace de l'influence du facteur stérique et du facteur force de l'acide dans l'hydrolyse des lactones. C'est ainsi que les résultats obtenus par Tasman (68) dans l'action de la potasse sur différentes phtalides substituées me paraissent s'interpréter assez bien à l'aide de ces deux facteurs.

Le tableau ci-dessous donne un extrait des résultats de Tasman (constante K de vitesse de l'hydrolyse par la potasse, à la température de 25°).

(*a*) Si l'on compare non les valeurs de Ka pour les différents éthers-sels, mais les vitesses de saponification d'un même éther par l'eau et par HCl, on constate que le rapport diminue rapidement quand augmente la force de l'acide de l'éther. Autrement dit, les ions H catalysent peu la saponification des éthers à acide fort [et beaucoup celle des éthers à acide faible. Olivier et Berger (64).

	K		K
Phtalide	12×10^{-4}	5 nitrophtalide	260×10^{-4}
α-Méthylphtalide	8,5 —	— cyano —	140 —
α-Ethyl —	7,5 —	— chloro —	33 —
α-Propyl —	6 —	— bromo —	38 —
α-Isopropylphtalide	4,5 —	— iodo —	49 —
α-Butyl —	4,7 —	— amino —	7,5 —
α-Phényl —	0 —		
α-Diméthyl —	2,8 —		
α-Diéthyl —	0 —		

L'introduction d'un radical en α diminue la vitesse d'hydrolyse d'autant plus que le radical est plus gros ou plus ramifié ($CH^3 > C^2H^5 > C^3H^7 > C^4H^9$ et propyle > isopropyle). L'effet produit par deux radicaux, déjà important pour $2CH^3$, devient considérable pour $2C^2H^5$.

D'autre part, les substitutions faites en 5 n'apportent aucun empêchement stérique, mais peuvent modifier la force de la fonction acide; si nous admettons que l'effet produit est analogue à l'effet produit dans l'acide benzoïque, NO^2, CN, Cl, Br, I augmentent et NH^2 diminue la force de l'acide: or, les cinq premiers radicaux substituants augmentent la vitesse d'hydrolyse, le dernier la diminue. De ces radicaux, NO^2 qui renforce le plus la fonction acide est aussi celui qui donne la plus grande vitesse.

Amides.

La formation des amides par action de l'ammoniaque ou des amines sur les acides ou les éthers-sels, présente une certaine analogie avec l'éthérification, analogie que l'on retrouve également entre l'hydrolyse des amides et la saponification des éthers-sels.

Parmi les travaux sur les amides, citons les suivants, dans lesquels ont été étudiées par Menschutkin, Krieger et Ditrich, l'action des acides sur NH^3 et sur la diméthylamine, par Fischer et Dilthey, H. Meyer, Dax et Lester Yoder, l'action de NH^3 sur les éthers maloniques substitués, par Sudborough, Jackson et Loyd par Remsen et Reid, l'hydrolyse des amides en milieu alcalin et en milieu acide, par Davis, l'hydrolyse des anilides et toluidides par Titherley et Schebbs, l'hydrolyse des amides secondaires en milieu alcalin.

Menschutkin et Krieger (69) chauffent les sels d'ammonium à 212°, et déterminent la quantité d'amine formée au bout d'une demi-heure.

Voici les résultats obtenus avec les acides de série grasse :

	Amide formée au bout d'une 1/2 h.	Limite
CH^3-CO^2H	84,79	92,27
CH^3-CH^2-CO^2H	81,59	91,61
CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H	76,11	88,72
$\frac{CH^3}{CH^3}>CH$-CO^2H	48,57	87,36

	Amide formée au bout d'une 1/2 h.	Limite
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$	66,15	90,43
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H$	29,80	86,81
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$	81,06	92

L'existence d'un radical en α par rapport à CO^2H diminue notablement la vitesse : acide butyrique 76, acide isobutyrique 48, acide isovalérique 66, acide-α-méthyl butyrique 29. Par contre la limite varie peu.

E. Fischer et Dilthey (70) traitent les malonates d'éthyie par une solution alcoolique d'ammoniaque saturée à 0° ; ils arrivent aux résultats suivants :

Malonate d'éthyle	98 0/0	au bout de 5 jours	à 17°
Méthylmalonate d'éthyle...	34-40	— —	— à 18°
Ethyl — — ...	53	— —	26 heures à 130°
Propyl — — ...	61	— —	— à —
Diméthylmalonate d'éthyle.	2,6	— —	30 heures à 140-150°
Diéthyl — — .	traces	—	12 heures à 140-150°
Dipropyl — — .	0 0/0	—	— à —

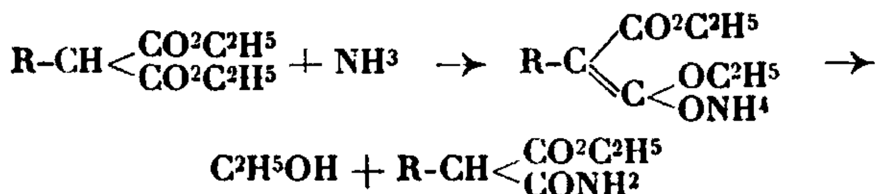
L'ammoniaque en solution aqueuse donne des résultats analogues : dans les deux cas, *les dérivés monosubstitués agissent plus lentement que le malonate, et les dérivés bisubstitués ne donnent pratiquement aucune réaction.*

D'autre part, l'hydrolyse des amides par la potasse normale à l'ébullition donne pour des conditions comparables :

	Malonique	Monopropyl malonique	diméthyl malonique	diéthyl malonique
0/0 saponifié	89	57	56	3

L'amide diéthylmalonique est donc beaucoup plus difficile à saponifier que l'amide diméthylmalonique. Les auteurs rattachent cette différence à l'empêchement stérique.

Par contre, ils interprêtent autrement l'inertie des malonates bisubstitués vis-à-vis de l'ammoniaque : le malonate et ses dérivés monosubstitués ont un hydrogène acide qui permettrait la formation d'un sel d'ammonium, lequel, par perte d'alcool, conduirait à l'amide, ce que l'on peut formuler de la façon suivante :



$$R\text{-}CH<\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix} + NH^3 \rightarrow R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow CO^2C^2H^5\\ \searrow C<\begin{matrix}OC^2H^5\\ONH^4\end{matrix}\end{matrix} \rightarrow$$

$$C^2H^5OH + R\text{-}CH<\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CONH^2\end{matrix}$$

La même réaction se répéterait ensuite sur la 2e fonction. Avec un tel mécanisme, la réaction ne peut se faire avec les dérivés bisubstitués qui n'ont pas d'hydrogène acide.

H. Meyer (71), qui a repris l'étude de cette question, rejette

l'interprétation de Fischer et Dilthey, et montre qu'un malonate bisubstitué peut réagir sur l'ammoniaque aqueuse : c'est le cas du diméthyl, du diallyl, du méthylbenzylmalonate de *méthyle*; par contre, les malonates d'*éthyle* correspondants n'agissent pas; il en est de même du diéthylmalonate de méthyle.

Dans le cas des éthers acétylacétiques :

Le diméthyléthylacétate de méthyle agit très vite.
Le diméthyléthylacétate d'éthyle agit assez facilement;
Le diéthylacétylacétate de méthyle agit lentement;
Le diéthylacétylacétate d'éthyle n'agit pas.

Dax et Yoder (72) montrent que les monoisopropyl et monobutyl (sec.) malonate d'éthyle se comportent comme les malonates d'éthyle bisubstitués à froid, avec l'ammoniaque aqueuse, ils ne donnent que de petites quantités d'amides, même au bout de deux semaines (les malonates d'éthyle monosubstitués par un *radical primaire* agissent facilement : Fischer et Dilthey). Les éthers *méthyliques* correspondants donnent un abondant précipité d'amide au bout de 24 heures, et une réaction complète au bout de 3 jours.

Des travaux de Fischer et Dilthey, de Meyer, et de Dax et Yoder, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Les malonates et acétylacétates de *méthyle* agissent plus vite sur l'ammoniaque que les éthers *éthyliques* correspondants;

2° La substitution d'un radical à H de CH^2 diminue la vitesse de réaction; une deuxième substitution la diminue beaucoup plus;

3° C^2H^5 a une influence beaucoup plus marquée que CH^3; il en est de même des radicaux secondaires par rapport aux radicaux primaires.

La notion d'empêchement stérique rend compte de ces différents faits.

Mais il reste à expliquer pourquoi le diallylmalonate de méthyle agit là où le diéthylmalonate de méthyle n'agit pas; sans doute faut-il en chercher la raison dans le caractère acide du radical allyle.

Sudborough, Jackson et Loyd (73), étudient l'hydrolyse de différentes bromobenzamides par SO^4H^2 employé en gros excès. Dans les exemples cités ci-dessous, on prend de l'acide à 30 0/0 pour les dérivés monobromés, et l'on maintient à l'ébullition; pour les dérivés di et tribromés, l'acide est à 75 0/0, et la température de 160°.

	0/0 saponifié au bout de 15 minutes.
o-bromobenzamide	25,07
m- —	99,20
p- —	80,71
3.5-dibromobenzamide	97,05
2.4- —	99,24
2.6- —	11,56
3.4.5-tribromobenzamide	93,80
2.4.6- —	4,30

Un brome en ortho diminue donc la vitesse; deux bromes la diminuent beaucoup plus.

Remsen et Reid (74), puis Reid (75) mesurent les vitesses d'hydrolyse des benzamides substituées en présence d'acide chlorhydrique à différentes concentrations, et à la température de 100°.

Le tableau suivant donne les constantes de vitesse multipliées par 10^4 (réaction du second ordre).

Benzamide......	217						
o-Cl benzamide.	33,3	o-Br.....	17,7	o-I.......	11		
o-OH — .	45,4	o-OCH^3..	121	o-OC^2H^5..	97	o-OC^6H^5.	56
o-NO^2 — .	5,6	*o*-NH^2...	17,8	o-$N(CH^3)^2$.	12		
o-CH^3 — .	22,7						
		m-Br....	218	*m*-I.......	189		
p-Cl benzamide.	208	*p*-Br	204	*p*-I	164		
m-NO^2 — .	204	*m*-NH^2..	185	*m*-CH^3....	201		
p-NO^2 — .	245	*p*-NH^2...	198	*p*-CH^3	183		
p-OCH^3 — .	131	*p*.OC^2H^5.	185				

Tous les groupes en ortho exercent une protection remarquable de la fonction amide, tandis qu'ils agissent peu en méta ou para. Avec des groupes de même nature (Cl, Br, I ou OCH^3, OC^2H^5) la protection varie grossièrement comme le volume, mais pour des groupes quelconques, la nature influe plus que le volume.

Reid a trouvé des résultats analogues dans l'hydrolyse de ces amides par la baryte. Les nombres sont toutefois un peu plus variables dans les séries méta et para.

Davis (76), dans une étude de la saponification en milieu alcalin de diverses *anilides*, arrive aux conclusions suivantes :

1° La stabilité de l'anilide est augmentée par l'introduction progressive de groupes CH^3 dans l'acide; elle est plus grande quand l'anilide dérive d'un acide ramifié :

	K
Formanillde......................	87,1
Acétanilide......................	3,21
Propionanilide	1,93
Butyranilide.....................	0,93
Isobutyranilide..................	0,39

2° L'introduction de CH^3 dans l'anilide en ortho diminue toujours la vitesse de réaction; en méta et para, l'influence est négligeable ;

	K		K
Acétanilide...........	3,21	Propionanilide...	1,93
o-méthylacétanilide ...	0,709	*o*-méthylpropionanilide...	0,400
m- — — ...	3,14	*m*- — — ...	1,89
p- — — ...	3,11	*p*- — — ...	1,85

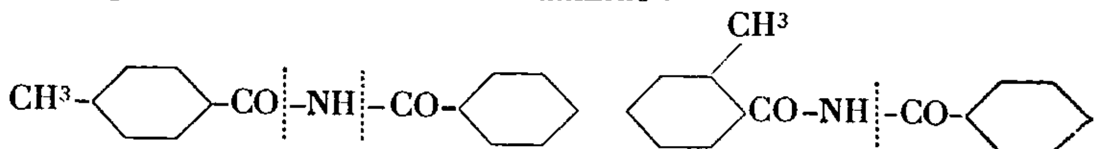
3° L'introduction du chlore ou du brome dans le noyau benzénique a peu d'effet quelle que soit la position;

4° L'introduction de NO^2 dans le noyau augmente toujours beaucoup la vitesse, surtout en *o.* et para.

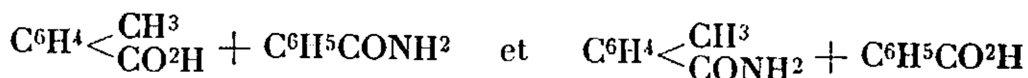
Seule l'action de CH^3 (dans l'acide ou l'aniline) se laisse interpréter par l'empêchement stérique.

Peut-être l'effet de NO^2 est-il en relation avec la diminution de basicité produit par ce radical (aniline $K = 4,6 \times 10^{-10}$, *o*-nitraniline $K = 1 \times 10^{-14}$).

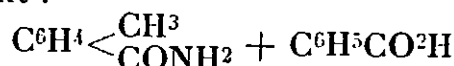
Citons encore les expériences de Titherley et Stubbs (17) sur l'hydrolyse alcaline des *amides secondaires dissymétriques* : les benzo-*p*-toluamide et benzo-*o*-toluamide :



se comportent différemment : le dérivé para se décompose par rupture de l'une ou l'autre valence C–N en donnant :



Au contraire, l'amide ortho se décompose suivant une seule voie, et donne uniquement :



Les auteurs attribuent ce résultat à l'empêchement stérique du groupe CH^3 qui, en ortho, protège la liaison C-N voisine et oblige ainsi la réaction à se faire sur l'autre valence N-C.

En résumé, dans la formation et l'hydrolyse des amides, le facteur stérique joue souvent un rôle de premier plan, surtout quant à la structure de l'acide.

Hydrolyse des chlorures d'acides.

Sudborough (78), qui a étudié l'hydrolyse de divers chlorures de benzoyle substitués en les traitant par une solution aqueuse de soude, arrive aux conclusions suivantes :

1° Les chlorures de benzoyle qui n'ont pas de substitution en ortho sont décomposés presque instantanément par les alcalis dilués à l'ébullition.

2° Les chlorures qui ont un brome substitué en ortho sont relativement plus stables.

3° Les chlorures dont les deux positions ortho sont occupées par le brome, sont beaucoup plus stables et ne sont hydrolysés que par une longue ébullition avec les alcalis.

Sudborough rapproche ces derniers résultats de ceux que V. Meyer a obtenus dans l'hydrolyse de benzoates diorthosubstitués.

A vrai dire, les expériences de Sudborough sont faites en milieu hétérogène, et les conclusions n'en sont pas forcément valables pour l'hydrolyse en milieu homogène.

Récemment, G. Berger et J. Olivier (79), puis Olivier (80) ont

étudié d'une façon plus précise l'hydrolyse de divers chlorures de benzoyle en milieu homogène.

Voici les constantes de vitesse (réaction monomoléculaire) trouvées à 0° dans un solvant formé de volumes égaux d'acétone et d'eau.

	K
Chlorure de benzoyle...........	0,026
— *o*-chloro de benzoyle..	0,038
— *m*- — — ..	0,038
— *p*- — — ..	0,022
— o-bromo — ..	0,035
— *m*- — — ..	0,044
— *p*- — — ..	0,024
— *o*-nitro — ..	0,046
— *m*- — — ..	0,18
— *p*- — — ..	0.30
— *m*-méthyl — ..	0,038
— *p*- — — ..	0,075

Chlorures de dibromobenzoyle	
Ortho-ortho..	0,00029
Ortho-para...	0,057
Méta-méta ...	0,35

Le fait le plus saillant de ce tableau est que le dérivé dibromé dont les deux bromes sont en ortho offre une très grande résistance à l'hydrolyse, sa constante vitesse étant 90 fois plus petite que celle du chlorure de benzoyle et 1200 fois plus petite que celle du dérivé méta-méta.

Au sujet de ce dérivé, Olivier s'exprime en ces termes : « Ne pouvant pas considérer cette conduite anormale du chlorure diortho-substitué comme une manifestation de l'effet alterné ou de l'effet dit général des substituants, ni comme une influence directe d'ordre chimique des groupements voisins, il en résulte qu'on doit y voir une preuve évidente en faveur de l'existence, dans ce cas, d'un empêchement stérique dans le sens de Victor Meyer. »

Il est possible que le facteur stérique joue un rôle insuffisant pour imposer l'allure de la réaction dans le cas des dérivés monosubstitués et devienne au contraire prépondérant dans le cas des dérivés substitués 2 fois en ortho, c'est-à-dire dans le cas où, par ailleurs, l'on a rencontré de très grands empêchements stériques. Encore est-il prudent d'accepter ces conclusions sous réserve, et d'attendre que les mesures soient faites sur d'autres chlorures diorthosubstitués.

Remarque. — Peut-être les substituants qui augmentent la force de l'acide facilitent-ils l'hydrolyse dn chlorure : parmi les dérivés monosubstitués, les dérivés méta et para nitrés, qui présentent les plus grandes constantes, correspondent aussi aux acides les plus forts. De même l'introduction de 2 Br en méta, qui doit augmenter la force de l'acide, fait passer la constante de 1 à 13.

Pour les dérivés o-substitués, les deux facteurs, force de l'acide et facteur stérique, seraient en opposition, comme dans le cas de l'éthérification des acides, ou de la saponification des éthers-sels.

HYDRATATION DES NITRILES.

L'hydratation des nitriles, qui conduit aux acides, en passant par le stade intermédiaire des amides, n'a pas été étudiée au point

de vue de l'empêchement stérique d'une façon systématique et quantitative, comme l'out été les réactions précédentes, mais elle a donné lieu à une série de constatations qui, pour être qualitatives, n'en sont pas moins précieuses.

Dans l'introduction, on a vu toute une série de nitriles benzoïques di-orthosubstitués qui refusent de s'hydrolyser par les méthodes courantes : nitriles triméthyl-2.4.6-benzoïque, tétraméthyl-2.4.5.6-benzoïque, pentaméthylbenzoïque, dinitrile-1.3-triméthyl-2.4.6-benzoïque, trinitrile-1.3.5-triméthylbenzoïque.

Reich (81) montre que le dichloro-2.6-benzonitrile, chauffé à 150° pendant trois heures avec SO^4H^2 à 60 0/0, ne donne pas d'acide, et seulement l'amide en petite quantité. La transformation en amide peut être réalisée par l'eau oxygénée en milieu alcalin.

Récemment, Berger et Olivier (82) ont rencontré de grandes difficultés pour hydrolyser le nitrile-2.6-diméthylbenzoïque : la potasse alcoolique ou amylalcoolique s'est montrée sans action ; de même le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline ; l'acide sulfurique à 90 0/0 n'a pas donné plus de résultats ; seul l'acide sulfurique concentré a permis la transformation du nitrile en amide, mais non en acide.

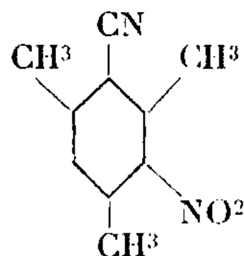
Pour réaliser l'hydrolyse de l'amide, les auteurs ont trouvé, dans l'acide phosphorique 100 0/0, un agent de choix, qui, chauffé avec l'amide pendant 1/2 heure à 145-150°, a donné l'acide avec un rendement de 70 0/0.

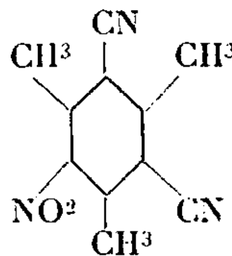
Les nitriles qui précèdent ont ceci de commun dans leur formule, c'est que les deux positions ortho sont occupées par 2 CH^3 ou 2 Cl.

Il semble d'ailleurs qu'aucun nitrile benzoïque, ne présentant cette particularité, n'ait été signalé comme résistant à l'hydrolyse.

L'empêchement stérique rend compte de ces faits.

Kuster et Stallberg (83) ont montré que l'introduction de NO^2 dans la molécule des nitriles benzoïques en facilitait l'hydrolyse : c'est ainsi que les nitriles suivants ont pu être hydratés en un mélange d'amide et d'acide, quoique assez difficilement, par les méthodes usuelles, tandis que les nitriles non nitrés correspondants ne donnent aucune réaction :





D'autre part, Sulo Kilpi (84), qui a mesuré la vitesse d'hydrolyse par HCl de différents nitriles de série grasse en acides, a montré que la présence d'un radical OCH^3, OC^2H^5, OC^3H^7 en α par rapport à CN facilitait l'hydrolyse, la constante passant de 2,42 pour CH^3CN à 5,95 pour CH^3-O-CH^2-CN, et à 5,5 pour C^2H^5-O-CH^2-CN. Or, la force des acides correspondants passe de $1,8 \times 10^{-5}$ pour l'acide

acétique à 29×10^{-5} et 25×10^{-5} pour les acides méthoxy et éthoxy-acétiques.

De même les acides nitrobenzoïques sont plus forts que les acides benzoïques.

Les quelques données précédentes laissent donc supposer que *l'hydrolyse des nitriles dépend du facteur stérique et des facteurs qui déterminent la force de l'acide correspondant, l'hydrolyse étant d'autant plus facile que l'acide est plus fort.* L'hydrolyse des nitriles se rapprocherait à ce point de vue de la saponification des éthers-sels correspondants.

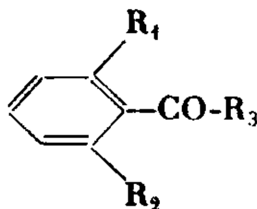
Signalons une autre réaction des nitriles, dans laquelle se fait sentir l'empêchement stérique : P. Pfeiffer (83) a transformé en éthers-sels divers nitriles dérivant du stilbène ou de l'isatogène, par chauffage direct avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, et constaté qu'une substitution en ortho par rapport à CN empêchait la réaction.

De même Spiegel (86), qui a transformé certains nitriles aromatiques en éthers-sels, par action de l'alcool et de l'acide sulfurique, a trouvé que la présence d'un CH^3 en ortho rendait la réaction plus difficile.

Rappelons enfin que la réaction de Pinner, formation d'imido-éthers par addition d'alcool sur les nitriles, en présence de HCl, a échoué dans le cas d'un certain nombre de nitriles benzoïques substitués en ortho (20).

Réactions des cétones.

Nous avons vu plus haut, qu'il y a quelque 40 ans, un certain nombre de cétones avaient été signalées par Claus, Beckmann, Hantzsch, Feith et Davics, Baum (87), V. Meyer (88) comme ne donnant pas de réaction avec l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine. On constate, sur les formules de ces cétones, que le voisinage de CO est encombré de radicaux; la plupart sont en effet du type :



On trouve ici l'analogue de ce que Kehrmann avait observé dans le cas des quinones, dont le groupe CO n'agit plus sur l'hydroxylamine lorsqu'il y a deux substitutions en ortho.

Plus récemment, M. Haller et ses collaborateurs ont préparé un grand nombre de cétones par alcoylation progressive à l'aide de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques.

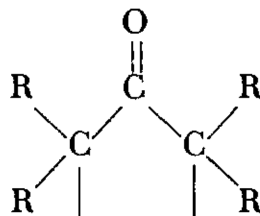
Dans la conférence qu'il a faite sur ce sujet à la Société chimique, M. Haller (89) s'exprime ainsi : Les hexaalcoylacétones, quelles qu'elles soient se refusent à réagir avec l'hydroxylamine, la semicarbazide, la phénylhydrazine, et de toutes les pentaalcoylacétones, seule la pentaméthylacétone se combine à ces réactifs.

Ces combinaisons sont cependant des cétones saturées, car elles

possèdent le pouvoir réfringent moléculaire théorique, et sont facilement transformées en alcools secondaires.

Cette inaptitude à se combiner avec les réactifs caractéristiques des cétones ne peut s'interpréter que par un empêchement stérique. »

De même aucune cyclohexanone renfermant le complexe n'est



susceptible de fournir une oxime ou une semicarbazone, et parfois 3 radicaux en ortho suffisent pour empêcher la formation d'oxime. C'est le cas des cétones suivantes (Cornubert, 90) :

Tri et tétraallyl-cyclohexanones
— — β-méthyl cyclohexanones
— — γ- — —
Di et triallyl- α- — —
Tétrapropyl-cyclohexanone
— β-méthyl cyclohexanone
— γ- — —
Tripropyl- α- — —

Même inertie dans le cas des diméthylallyl-, méthyléthylallyl-, diéthylallyl-, éthyldiallyl-, triallyl-acétophénones, cétones de structure générale $C^6H^5-CO-C{\lt}\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}$ (Haller et Bauer, 91).

Notons que l'inertie est parfois très marquée vis-à-vis d'un réactif, et peu marquée vis-à-vis d'un autre : l'α.α'-diméthyl-α-benzyl-cyclohexanone ne donne que très difficilement, et en petite quantité, sa semicarbazone, tandis que l'on obtient l'oxime sans difficulté (Cornubert, 92).

A côté de ces résultats d'ordre qualitatif, on peut citer les travaux de Petrenko-Kritschenko (93 à 96) sur la vitesse de réaction du bisulfite, de la phénylhydrazine et de l'hydroxylamine sur des cétones variées

Dans le tableau ci-dessous, voici un extrait des résultats obtenus par l'auteur (les nombres représentant le 0/0 de cétone ayant réagi au bout d'une heure, dans des conditions identiques pour les différentes cétones).

Ces résultats sont en accord avec ce que laisse prévoir l'empêchement stérique : en particulier le radical isopropyle apporte un empêchement plus marqué que celui de son isomère propyle, il suffit de comparer les deux couples d'isomères, méthyl-propyl- et méthyl-isopropylcétones, éthylpropyl- et éthylisopropylcétones. De plus, le radical isopropyle, plus petit, mais plus ramifié à son point d'attache que le radical amyle, a une influence plus grande.

Petrenko-Kritschenko a constaté que les cétones cycliques agissent plus vite que les cétones à chaîne ouverte à même nombre d'atomes de carbone. L'auteur attribue ceci au fait que les différents

	NH^2OH (95)	$C^6H^5NH\text{-}NH^2$ (94)	SO^3KH (94)
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$	82	66	22
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	79,2	52	14
{ $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	74,6	38	12,4
{ $CH^3\text{-}CO\text{-}CH{<}\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}$	33	15	2,7
$CH^3\text{-}CO\text{-}C{\equiv}(CH^3)_3$	»	3,6	»
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	67,6	31	5,7
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	37,9	11	1,8
{ $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	36,8	10	2
{ $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH{<}\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}$	28,9	3,7	»
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	31,4	7,5	0

atomes retenus dans le cycle se trouvent ainsi éloignés de la sphère d'action de CO, tandis que dans la cétone à chaîne ouverte, certains d'entre eux peuvent se rapprocher plus ou moins de CO, et encombrer l'espace voisin. Comme conséquence de cette interprétation, plus l'angle du cycle est petit, plus les atomes sont éloignés du champ d'action de CO, et plus la cétone doit agir vite; la vitesse doit donc décroître dans l'ordre suivant : cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone (*a*).

Ces conclusions ne sont d'ailleurs qu'incomplètement vérifiées par l'expérience, ainsi qu'il résulte du tableau suivant (95) :

	NH^2OH	$C^6H^5NH\text{-}NH^2$	SO^3KH
{ $CH^2{<}\begin{smallmatrix}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\ \vert \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\end{smallmatrix}$	44,2	26,9	4,8
{ $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	31,4	7,5	0
{ $CH^2{<}\begin{smallmatrix}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{smallmatrix}{>}CO$	92	39,7	35
{ $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	36,8	10	2
{ $\begin{smallmatrix}CH^2\text{-}CH^2\\ \vert \\ CH^2\text{-}CH^2\end{smallmatrix}{>}CO$	61,8	42,3	7
{ $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	37,9	11	1,8
{ $\begin{smallmatrix}CH^2\\ \vert \\ CH^2\end{smallmatrix}{>}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$	9,1	5,6	0
{ $\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}{>}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$	33	15	2,7

(*a*) Le cycle étant supposé plan.

Citons encore les mesures de Petrenko-Kritschenko (95) sur certains éthers-sels cétoniques, mesures dont on peut extraire les nombres suivants, qui représentent le 0/0 ayant réagi au bout d'une heure sur l'hydroxylamine.

$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$ 51,5

$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$ 15,7

$CH^3\text{-}CO\text{-}C(C^2H^5)(C^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$ 5,2

Stewart, qui a également mesuré la vitesse de réaction des cétones sur SO^3NaH (97), puis sur NH^2OH (98) interprète d'abord les résultats qu'il obtient par l'empêchement stérique. Mais plus tard (99), ayant comparé l'acétone, l'acétylacétate d'éthyle, l'acétate dicarbonate d'éthyle et le pyruvate d'éthyle dans leur action sur le bisulfite de sodium, et trouvé les 0/0 suivants :

$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$	9
$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$	24
$H^5C^2CO^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5$	42
$CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5$	76

Stewart et Baly rejettent l'hypothèse de l'empêchement stérique : $CO^2C^2H^5$ étant plus gros que H, son introduction dans la molécule de l'acétone ordinaire devrait diminuer la vitesse de réaction au lieu de l'augmenter. Les auteurs pensent que la réactivité du groupe CO est due à son état naissant dans les molécules cétoniques qui se forment à chaque instant, par suite de l'équilibre céto-énolique, ou par suite de quelque autre perturbation dans le voisinage de CO. La réaction sera d'autant plus rapide que le nombre de molécules naissantes sera plus grand; or ce nombre varie parallèlement à la persistance d'une bande d'absorption que présente la cétone dans l'ultra-violet. Finalement, il doit donc y avoir proportionnalité entre la vitesse de réaction et la persistance de la bande d'absorption, et c'est ce que constatent les auteurs, sur un certain nombre de cétones.

A la suite d'une polémique avec Petrenko-Kritschenko (96), Stewart (100) modifie quelque peu et précise son point de vue : il conserve l'hypothèse de l'empêchement stérique, qui dit-il est commode, et nous donne une explication claire du fait que certaines réactions qui se font avec une substance, ne se font plus avec ses dérivés. Mais il admet qu'au facteur stérique se superpose un second facteur, qui est la réactivité du groupe CO, réactivité qui dépendrait des oscillations des atomes voisins, et en particulier de la mobilité de l'hydrogène voisin.

« Comme conclusion, je considère, dit-il, l'hypothèse du carbonyle naissant comme un complément à l'hypothèse de l'empêchement stérique; elle n'est pas appelée à remplacer cette dernière dans tous les cas. Mais la nouvelle hypothèse donne une représentation

commode d'une série de réactions qui, au point de vue stérique, sont anormales. »

Je citerai enfin des mesures de vitesse d'oximation faites, d'une part sur 4 cétones aliphatiques de formule $C^4H^9.CO.C^4H^9$ et d'autre part sur une série de cyclohexanones.

Les 4 cétones isomères dont il s'agit, dérivent de l'acétone ordinaire par substitution de 2,3, 4 ou 6 radicaux; ce sont les dipropyl-, méthyléthylpropyl-, diméthyldiéthyl-, hexamétbylacétones.

Les quantités de cétone ayant réagi sur le chlorhydrate d'hydroxylamine sont (Vavon et Ivanoff, 101) :

	$t = 100$ min.
$C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7$	43,4
$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7$	16,2
$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH\text{-}CO\text{-}CH<\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}$	10,8
$(CH^3)_3\equiv C\text{-}CO\text{-}C\equiv(CH^3)_3$	0

La réaction est donc d'autant plus lente que le nombre de radicaux est plus grand, que la formule est plus ramifiée.

Les résultats obtenus par action de l'hydroxylamine sur les cétones cycliques sont les suivants (les nombres donnés représentent le temps en minutes nécessaire pour que la moitié de la cétone soit transformée en oxime C = N/100 (Vavon et Anziani, 102) :

	0°	39°
Cyclohexanone	7	
o-Méthyl cyclohexanone	60	
m- — —	7	
p- — —	7	
o-Propyl —	300	90
p- — —	4	
o-Isopropyl —		2880
o-Cyclohexyl —		2420
o-Diméthyl — symétrique		2500
o- — — dissymétrique		820
Menthone		1720

Ces résultats mettent en relief l'*extrême sensibilité de la vitesse d'oximation en fonction de la structure de la molécule* : par l'introduction d'un radical en ortho, cette vitesse est divisée par 9 pour un méthyle, par 400 pour un propyle, par 1200 pour un isopropyle.

On retrouve ici, une fois de plus, que l'empêchement apporté par le radical isopropyle est bien supérieur à celui du radical propyle.

En résumé, tous les travaux sur les cétones sont concordants pour montrer que l'*action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, de la semicarbazide, des bisulfites alcalins, est d'autant plus difficile que le voisinage de CO est plus chargé en radicaux*, exception faite pour des groupes fonctionnels comme CO^2H, ou $CO^2C^2H^5$.

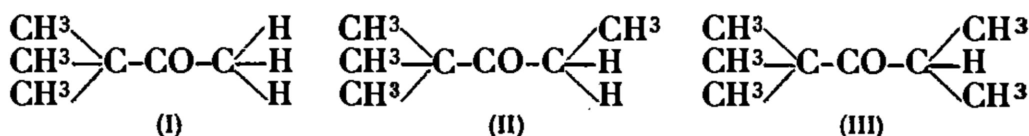
Nous verrons plus loin qu'il en est de même pour l'hydrogénation catalytique des cétones. Par contre, on n'a rien signalé de

tel pour leur hydrogénation par le sodium et l'alcool, il est vrai qu'ici on ne dispose pas de mesures pour évaluer la facilité de réaction.

Réactions de Grignard.

La réaction des magnésiens sur les cétones qui conduit normalement aux alcools tertiaires, semble se faire avec difficulté dès que le voisinage de la fonction cétone est fortement encombré :

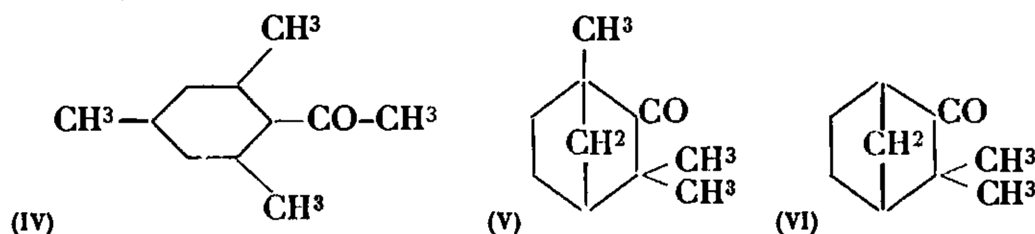
Tandis que la pinacoline (I) agit aisément sur le magnésium du bromure de phényle, la méthyl pinacoline (II) agit difficilement et la diméthyl pinacoline n'agit plus du tout (Mme Ramart-Lucas, 103) :



Les β et γ-méthyl-α.α'-tétrapropylcyclohexanones (Cornubert et Le Bihan, Humeau 104) ne donnent aucune réaction avec l'iodure de méthyl magnésium, même employé en gros excès.

L'acétylmésitylène (IV) donne, avec C^2H^5MgI, un produit d'addition qui, décomposé par l'eau acidulée, régénère simplement la cétone de départ (Klages 105).

La fenchone (V) donne, avec les magnésiens, des bromures de phényle ou de tolyle, des produits d'addition qui, décomposés par l'eau, libèrent la fenchone et le carbure correspondant au magnésium employé. Ces combinaisons, chauffées pendant longtemps, finissent par se transformer en dérivés magnésiens d'alcools tertiaires (Leroide 106).



Les rendements obtenus par action des magnésiens, sont en général moins bons avec la diisopropylcétone qu'avec la dipropylcétone (Murat et Amouroux, 107). De même ils sont moins bons avec la diéthylméthyl ou la triéthylacétophénone qu'avec la triméthylacétophénone (Mme Ramart-Lucas, 103).

A côté de l'alcool tertiaire, il se forme parfois d'autres produits accessoires, en particulier l'alcool secondaire, résultant de la réduction de la cétone par le magnésien.

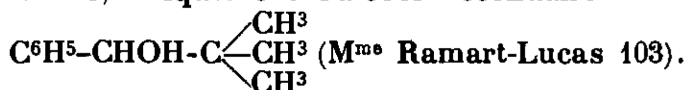
La quantité d'alcool secondaire formé dépend de multiples facteurs : nature de la cétone, du radical du magnésien, de l'halogène, des proportions de réactifs employées, des conditions expérimentales. Mais *si la cétone est fortement ramifiée*, l'empêchement stérique se fera sentir plus fortement sur la réaction qui conduit à l'alcool tertiaire que sur celle qui conduit à l'alcool secondaire (*a*).

(*a*) Voir le mémoire de Conant et Blatt (109) où se trouve développé ce point de vue.

La réduction de la cétone, qui n'était qu'une réaction accessoire, pourra devenir la réaction principale.

Ainsi le magnésien du bromure d'isopropyle agit sur l'acétone ordinaire en donnant l'alcool tertiaire, tandis qu'avec la diisopropylcétone plus ramifiée, le même magnésien donne, comme produit unique, l'alcool secondaire, le diisopropylcarbinol (Stass 108). Le magnésien du bromure de pseudobutyle agit de même (Conant et Blatt 109).

Avec la triméthylacétophénone C^2H^5MgI donne l'alcool tertiaire, C^3H^7MgI (*n* et iso) uniquement l'alcool secondaire :



C^6H^5-CHOH-C(CH^3)$_3$ (Mme Ramart-Lucas 103).

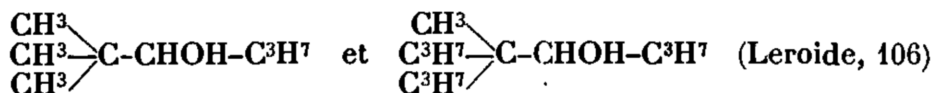
La benzopinacoline C^6H^5-CO-C(C^6H^5)$_3$ avec C^2H^5MgI (Prilejlaief 110) ou C^3H^7MgI (Gorski 111) conduit à l'alcool de réduction.

La fenchone, dont nous avons vu la paresse à réagir sur les magnésiens aromatiques, est réduite par le magnésien du bromure de propyle; de même l'alcool secondaire est le produit unique de l'action du magnésien du chlorure de propyle sur la camphénylone (VI); la réduction est encore marquée dans l'action de *n*.C^3H^7MgCl sur la pinacoline (Leroide 106). Or ce sont là des cétones à structure fortement ramifiée.

Ces quelques exemples suffisent à montrer que, si l'empêchement stérique n'est ni nécessaire ni suffisant pour que se fasse l'alcool secondaire, il n'en apparaît pas moins comme un facteur favorable à cette réaction.

On peut voir une cause semblable à la formation de cétone (ou d'alcool secondaire correspondant) dans l'action de certains magnésiens sur les éthers-sels ou les chlorures d'acides à structure ramifiée :

action de $\frac{CH^3}{CH^3}$>CHMgBr sur $\frac{CH^3}{CH^3}$>CH-CO-OC^2H^5 qui donne uniquement le diisopropylcarbinol (Stass 108), action du magnésien de l'iodure de propyle sur le pivalate et le méthyldipropylacétate d'éthyle qui donne les alcools secondaires :



(CH^3)$_3$C-CHOH-C^3H^7 et CH^3(C^3H^7)$_2$C-CHOH-C^3H^7 (Leroide, 106)

AMINES.

Nous verrons successivement :

1° L'action des dérivés halogénés sur les amines primaires;

2° L'action des dérivés dibromés sur les anilines;

3° La formation des halogénures d'ammoniums quaternaires par addition des dérivés halogénés aux amines tertiaires;

4° L'action du bromure de cyanogène et de l'iodacétonitrile sur les amines tertiaires;

5° La condensation des aldéhydes et des amines aromatiques;

6° L'oxydation des amines tertiaires;
7° Les condensations en para sur les amines *o*-substituées.

1° *Action des dérivés halogénés sur les amines primaires.* — Cette réaction a été étudiée en particulier par Menschutkin. Les nombres suivants, obtenus dans l'action du bromure d'allyle sur différentes amines grasses (112), montrent bien l'influence de la ramification du radical carboné au point d'attache à l'azote sur la vitesse de réaction :

CH^3-NH^2	8302
$CH^3-CH^2-NH^2$	3807
$CH^3-CH^2-CH^2-NH^2$	3783
$(CH^3)(CH^3)>CH-NH^2$	1257
$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-NH^2$	3886
$(CH^3)(CH^3)>CH-CH^2-NH^2$	2759
$CH^3-CH^2-CH(CH^3)-NH^2$	1240
$(CH^3)(CH^3)(CH^3)\equiv C-NH^2$	314
$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-NH^2$	3790
$(CH^3)(CH^3)>CH-CH^2-CH^2-NH^2$	2985
$CH^3-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-NH^2$	1189
$CH^3-CH^2-CH(CH^2-CH^3)-NH^2$	672
$CH^3-CH(CH^3)-CH(CH^3)-NH^2$	586
$CH^3-CH^2-C(CH^3)(CH^3)-NH^2$	270
$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-NH^2$	3527

La grosseur du radical est de faible importance à partir de C^2H^5, puisque, de l'éthylamine à l'heptylamine, la vitesse reste quasi constante; au contraire, deux radicaux de même grosseur, mais de structure différente, comme les radicaux butyle et pseudobutyle, ont une influence nettement différente, puisque la pseudobutylamine agit 12 fois plus lentement que la butylamine.

Dans la série des anilines, un Cl en *o*- diminue la vitesse plus qu'en méta ou para (113) : les constantes de vitesses de réaction du bromure d'allyle sur les chloranilines sont de :

o : 9 *m* : 23 *p* : 34

Le radical méthyle agit de même, comme le montre le tableau suivant où figurent les constantes de vitesses du bromure d'allyle sur les 3 toluidines dans différents solvants (114) à 100°.

	o-Toluidine	*m*-Toluidine	*p*-Toluidine
Benzène	54	445	96
Bromonaphtalène	519	1993	949
Acétone	863	1734	2756
Acétophénone	1267	2234	3392
Alcool propylique	7477	15849	22982

Ces nombres montrent, de plus, l'énorme influence de la nature du solvant sur la vitesse de réaction.

Peacock (115), dans l'action du chlorure de benzyle sur les tolui-

dines et les chloranilines, trouve également une vitesse plus faible pour les dérivés ortho :

	K × 10⁵ (40°)		K × 10⁵ (40°)
Aniline	383	*o*-Chloraniline	44
o-Toluidine	70	*p*- —	232
p- —	660	2.5-Dichloraniline	17

Rappelons une observation déjà ancienne, faite par Effront (116) sur les deux méthyl-pseudobutylanilines-2.4 et 2.6.

La première agit facilement sur l'iodure de méthyle pour donner l'iodure d'ammonium quaternaire correspondant, tandis que la seconde, même à 150°, ne réagit pas et ne peut donner naissance, ni à l'iodure d'ammonium quaternaire, ni même aux amines secondaire ou tertiaire.

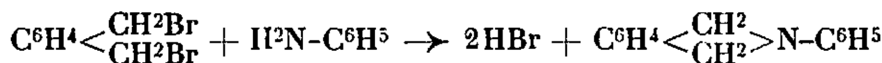
C'est là un des rares exemples d'une amine primaire incapable de réagir sur l'iodure de méthyle, et une belle illustration de l'empêchement stérique apporté par le radical pseudobutyle (*a*).

L'influence de la nature et de la structure du dérivé halogéné a également été étudiée par Menschutkin (118), en particulier dans leur action sur la triéthylamine : la vitesse est plus grande pour les iodures que pour les bromures, elle diminue quand augmente le poids moléculaire, ou quand augmente la ramification du radical.

	K.10⁵		K.10⁵
$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-I$	832	$CH^3-CH^2-CH^2-I$	1160
$\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-I$	191	$\frac{CH^3}{CH^3}>CH-I$	121

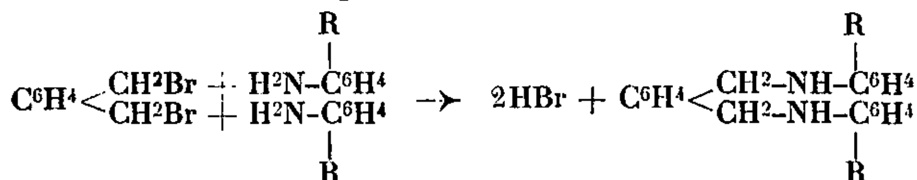
2° *Action des dérivés dihalogénés-1.4 et 1.5 sur les anilines.* — Scholtz a étudié l'action du bromure d'*o*-xylylène $C^6H^4<^{CH^2Br}_{CH^2Br}$ (119), des dibromo-pentanes-1.4 (120) et 1.5 (121) sur les anilines.

Avec l'aniline, une molécule de bromure agit sur une molécule d'amine pour donner un corps cyclique à noyau pyrrolidique avec les deux premiers dérivés bromés, pipéridique avec le troisième. Ainsi l'on a :



$$C^6H^4<^{CH^2Br}_{CH^2Br} + H^2N-C^6H^5 \rightarrow 2HBr + C^6H^4<^{CH^2}_{CH^2}>N-C^6H^5$$

Les anilines substituées en méta ou para agissent de même. *Les anilines substituées en ortho agissent plus lentement et donnent une réaction différente* : 2 molécules de bromure agissent sur une molécule d'aniline, et il n'y a plus fermeture de cycle :

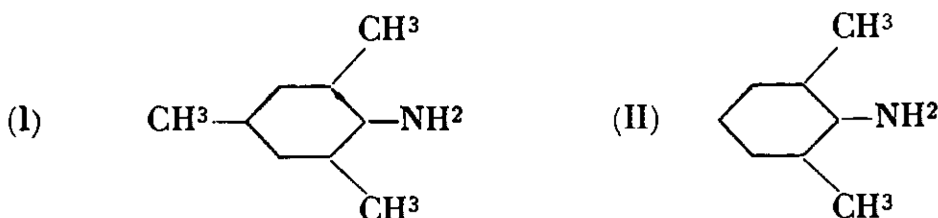


$$C^6H^4<^{CH^2Br + H^2N-C^6H^4(R)}_{CH^2Br + H^2N-C^6H^4(R)} \rightarrow 2HBr + C^6H^4<^{CH^2-NH-C^6H^4(R)}_{CH^2-NH-C^6H^4(R)}$$

(*a*) Effront qui avait préparé cette amine par action de l'alcool *isobutylique* sur l'*o*-toluidine en présence de $ZnCl^2$ la considérait comme une isobutyltoluidine; Baur démontra p[illegible] tard que c'était en réalité une psendobutyltoluidine (117).

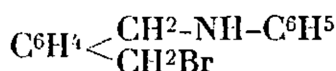
Le fait est général, il a été constaté pour R = CH^3, OCH^3, Cl, Br, NO^2, CO^2H. L'α-naphtylamine se comporte comme les anilines substituées en ortho, la β comme les anilines substituées en méta ou para.

La mésidine, qui a deux méthyles en ortho (I) ne donne aucune réaction avec le bromure de xylylène ni avec le dibromopentane-1.4. Par contre, la *v.m*-xylidine (II) qui a également 2 CH^3 en ortho, agit, quoique très difficilement, sur le dibromopentane-1.5 pour donner le dérivé correspondant de la pentaméthylène-diamine:



Il est à remarquer qu'ici le substituant en ortho ne diminue pas seulement la vitesse de réaction, mais *modifie le cours de cette réaction.*

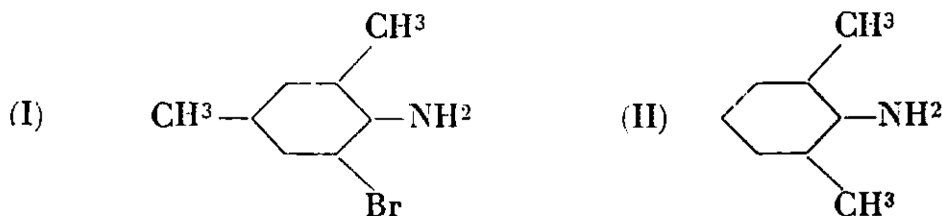
Une molécule de bromure agit d'abord sur une molécule d'aniline pour donner :



Le groupe CH^2Br de ce dérivé est soumis à deux réactions concurrentes : action de la fonction amine secondaire de la molécule même, et action des molécules extérieures d'aniline. Un substituant en ortho entrave plus la première réaction que la seconde : c'est en effet cette première réaction qui conduit à une molécule présentant une zone autour de l'azote à densité plus forte. La seconde réaction, qui était tout juste décelable dans le cas de l'aniline, devient prépondérante par suite de la présence du radical en ortho;

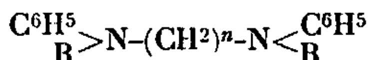
3° *Formation des halogénures d'ammoniums quaternaires.* — Nous avons vu précédemment que toute une série de quinoléines substituées en α ou en ortho refusait de se combiner à l'iodure de méthyle (22).

Fischer et Windaus, qui ont étudié l'action de l'iodure de méthyle sur les xylidines et sur 6 dérivés bromés des toluidines et des xylidines (122) montrent que toutes ces amines conduisent aux iodures d'ammoniums quaternaires, sauf les deux d'entre elles (I et II) qui ont deux substitutions en ortho; la méthylation s'arrête alors à l'amine tertiaire :



Hofmann avait déjà constaté pareille chose dans le cas de la mésidine (123).

Dans une étude de l'action des dérivés halogénés sur les diamines tertiaires du type :



Wedekind et Mayer (124) arrivent aux résultats suivants :

Pour $n=2$	$R = C^2H^5$,	$C^6H^5CH^2Br$.	Ne donne aucune réaction
— $n=2$	$R = CH^3$,	— .	S'ajoute d'un seul côté
— $n=3$	$R = C^2H^5$,	— .	S'ajoute rapidem. des 2 côtés
— $n=2$	$R = C^2H^5$,	CH^3-I......	S'ajoute d'un seul côté

Les auteurs interprètent ces résultats par l'empêchement stérique : C^2H^5 rend la réaction plus difficile que ne le fait CH^3 ; l'allongement de la chaîne intermédiaire facilite la réaction : on éloigne ainsi la partie ramifiée que forme chaque fonction amine de l'autre fonction.

En dehors de ces remarques d'ordre qualitatif, l'action des dérivés halogénés sur les amines tertiaires a donné lieu aussi à des mesures de vitesse.

Long (125) fait agir différents dérivés halogénés sur des bases pyridiques et quinoléiques; l'auteur trouve que ces bases montrent des influences stériques remarquablement régulières : leur classement est le même avec chaque dérivé halogéné, et les rapports des constantes de vitesse pour les différents dérivés halogénés restent presque les mêmes quand on passe d'une base à l'autre : le bromure d'isoamyle agit environ 7 fois plus vite et le bromure d'isopropyle 3 fois plus vite que le bromure d'isobutyle. Voici les constantes dans le cas du bromure d'isoamyle (T = 92°,5).

Pyridine........................	0,175
β-Picoline......................	0,138
α- —	0,071
Quinoléine......................	0,022
α-Méthylquinoléine..............	0,0049

La substitution d'un méthyle en α dans la pyridine ou la quinoléine, diminue donc la vitesse de réaction.

Thomas (126) mesure la vitesse de réaction des bromures d'allyle et de benzyle sur toute une série d'amines tertiaires.

D'après l'auteur, les résultats s'interprètent aisément, si l'on admet *la superposition de 2 facteurs* : le facteur stérique, qui est le plus important, et un facteur « polaire », qui semble être en relation avec la constante d'affinité de la base.

Le facteur stérique apparaît en particulier quand on rapproche les bases suivantes :

(1)	Diméthylaniline..................	1,08
(2)	Méthyléthylaniline...............	0,71
(3)	Méthylpropylaniline..............	0,48
(4)	Méthylbenzylaniline..............	0,12
(5)	Diéthylaniline...................	0,094

Si l'on compare (1) et (2), (3) et (5), on a l'analogue de ce que l'on trouve en comparant la diméthyl et la méthyléthyl cétones, la

méthylpropyl et la diéthyl cétones dans leur condensation avec divers réactifs.

L'effet stérique dû à un groupe en ortho se voit sur les exemples suivants :

Diméthylaniline..........	1,08	Isoquinoléine............	0,486
Diméthyl-*o*-toluidine.....	0,057	Quinoléine..............	0,063

Le facteur polaire apparaît dans la comparaison des corps suivants :

Diméthylaniline..............	1,08	Quinoléine.........	0,063
— *m*-toluidine...........	1,54	Méthyltétrahydro ..	0,410
— *p*- —	2,8	Quinaldine.........	0,035
p-Bromodiméthylaniline........	0,284	Méthyltétrahydro...	0,486
Diméthyl-*p*-aminobenzaldéhyde.	0,04		

Dans chaque groupe, ce sont les bases les plus fortes qui agissent le plus rapidement.

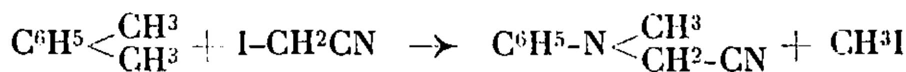
Dans les cas suivants où les 2 facteurs sont opposés, le facteur stérique est dominant :

(1)	Diméthylaniline..................	1,08
(2)	Diéthylaniline.....................	0,09
(3)	Diméthyl-*o*-toluidine.............	0,057

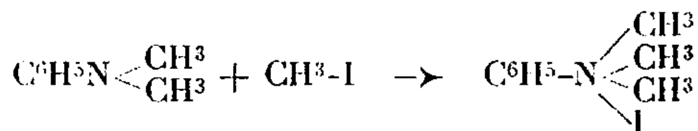
(2) et (3) sont des bases plus fortes que (1), et devraient agir plus vite que (1); mais cet effet disparaît devant l'empêchement stérique qui augmente de (1) à (3);

4° *Action de CNBr et ICH²-CN sur les amines tertiaires.* — Braun (127) signale l'existence d'un empêchement stérique dans l'action du bromure de cyanogène et de l'iodacétonitrile sur les anilines tertiaires *o*-substituées.

Ces deux réactifs donnent une double décomposition avec les anilines tertiaires, le groupe CN ou CH^2CN remplaçant un alcoyle, lequel donne RBr ou RI, qui agit sur une deuxième molécule d'amine pour former l'halogénure d'ammonium quaternaire. L'on a par exemple :



$$C^6H^5{<}{}^{CH^3}_{CH^3} + I\text{-}CH^2CN \rightarrow C^6H^5\text{-}N{<}{}^{CH^3}_{CH^2\text{-}CN} + CH^3I$$



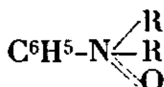
$$C^6H^5N{<}{}^{CH^3}_{CH^3} + CH^3\text{-}I \rightarrow C^6H^5\text{-}N{\lessgtr}(CH^3)(CH^3)(CH^3)(I)$$

Le bromure de cyanogène agit rapidement à froid, avec dégagement de chaleur. La réaction de l'iodacétonitrile s'effectue en quelques instants au B.-M.

Ces conditions sont valables pour la diméthylaniline et ses dérivés *m*- ou *p*-substitués. Avec les diméthylanilines *o*-substituées, l'action du bromure de cyanogène n'est terminée qu'au bout d'un temps très long à froid, de plusieurs heures à chaud, quant à l'iodacétonitrile, il ne donne aucune réaction.

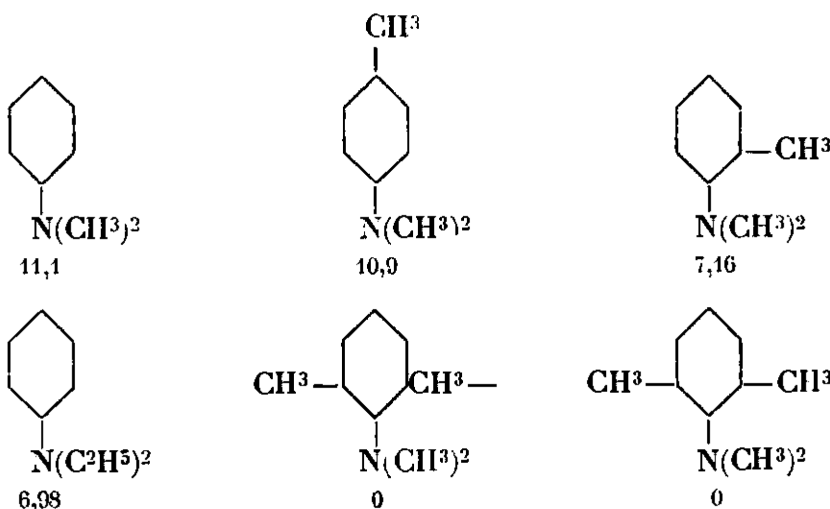
Braun et Krüber (128) ont fait une observation assez curieuse dans le cas des diamines dérivant du diphénylméthane (une fonction dans chaque noyau) : si chacune des fonctions est protégée par un substituant en ortho, la réaction ne se fait ni avec CN-Br, ni avec CH^2-CN ; mais si l'une seule des fonctions est protégée, la réaction se fait aussi facilement qu'en l'absence de tout substituant ortho, et elle *se fait tout aussi bien sur la fonction protégée que sur celle qui ne l'est pas.*

5° *Oxydation des anilines tertiaires par l'acide persulfurique.* — Bamberger et Rudolf (129) ont étudié cette réaction qui conduit aux oxydes :

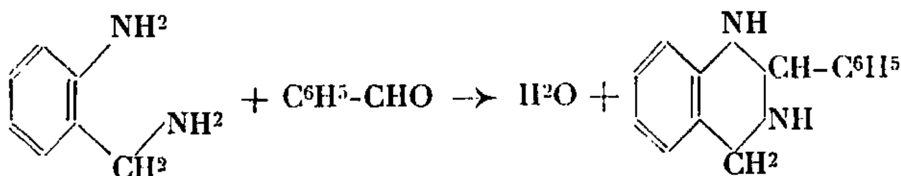


et constaté que la réaction était difficile pour les anilines *o*-substituées.

Ainsi, les 6 amines ci-dessous, traitées par le réactif de Caro, ont donné respectivement en oxyde (à partir de 10 gr. d'amine) :



6° *Condensation des amines aromatiques avec les o-aminobenzylamines.* — L'aldéhyde benzoïque se condense avec l'*o*-aminobenzylamine, molécule à molécule, pour donner la phényltétrahydroquinazoline (Busch, 130) :



Cette même réaction se fait avec les aldéhydes benzoïques *m*- ou *p*-substituées (*m*-nitro, *p*-oxybenzaldéhydes) mais non avec les ortho (*o*-nitro, *o*-oxybenzaldéhydes). Dans ces derniers cas, l'on obtient les composés benzylidéniques, par action de 2 molécules d'aldéhyde benzoïque sur une molécule de diamine.

Des deux réactions possibles, la première qui, avec l'aldéhyde *o*-substituée conduirait à une molécule à zone fortement condensée est, de ce fait, plus sensible à l'empêchement stérique que la seconde réaction, qui devient par suite la réaction principale.

On retrouve ici ce changement de réaction, déjà constaté dans la condensation des dérivés dibromés avec les anilines.

7° *Condensations en para sur les anilines o-substituées.* — Tandis que la diméthylaniline donne facilement un dérivé nitrosé avec l'acide nitreux, des azoïques avec les diazoïques, des dérivés du diphénylméthane avec les aldéhydes, l'*o*-di-méthyltoluidine ne se combine ni à l'acide nitreux, ni aux aldéhydes, et ne réagit que difficilement avec les diazoïques.

Friedländer (131) a montré que cette paresse à donner des condensations en para était générale pour les anilines tertiaires *o*-substituées; ses expériences ont porté sur les diéthyl-*o*-toluidine, diéthyl-*o*-phénétidine, diméthyl-*o*-nitraniline, diéthyl-*o*-cyananiline, sur la vic. *m*-diméthylxylidine et la vic. *m*-diéthylxylidine, qui n'agissent ni sur l'acide nitreux, ni sur le formol, ni, pour les 4 dernières, sur les diazoïques.

L'auteur interprète ces résultats, en admettant que la condensation de ces divers réactifs sur les anilines tertiaires, ne se fait pas directement en para, mais qu'elle se décompose en deux phases, la première ayant lieu sur la fonction amine; ce serait pendant cette première phase que se ferait sentir l'empêchement stérique des radicaux situés en ortho par rapport à la fonction amine.

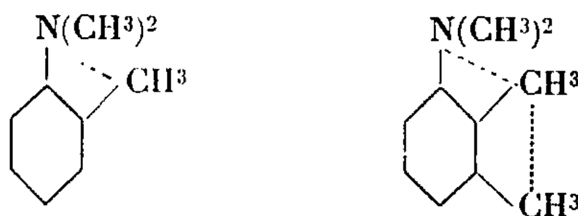
Braun (132) a de même montré que l'introduction de CH^3, Cl, Br, OCH^3 en ortho, dans les anilines tertiaires, rend plus difficile l'action de l'acide nitreux, du formol, de l'aldéhyde benzoïque, ainsi que l'oxydation des alcools *p*-diméthylaminobenzoïques correspondants.

Braun explique ces résultats, comme l'a fait Friedländer, mais en précisant que l'empêchement stérique apporté à la première phase de la réaction est dû à un échange de valences résiduelles entre le substituant et l'azote, lequel se trouve plus saturé, et présente par suite une aptitude moindre à la réaction.

L'introduction d'un second méthyle dans l'*o*-diméthyl-*o*-toluidine, a pour effet de diminuer l'influence retardatrice du premier méthyle, surtout dans le cas où les $2CH^3$ sont voisins.

Le second méthyle capterait une partie des valences résiduelles du premier méthyle, et diminuerait ainsi son action sur l'azote.

Ceci se traduit par les schémas suivants :



Je rappellerai enfin que les anilines monoalcoylées et *o-substituées* se comportent souvent comme des anilines tertiaires (Rosenstiehl, 133).

L'o-méthyltoluidine, sous l'action de l'acide nitreux, donne directement le dérivé *p*-nitrosé (Weinberg, 134). Il en est de même de l'*o*-méthoxyméthylaniline (135).

Les *o*-méthyl ou éthyl-toluidines se condensent nettement avec les aldéhydes, pour donner des leucobases qui s'oxydent facilement en carbinols, tandis que les dérivés monoalcoylés de l'aniline se prêtent mal à ces transformations. L'*o*-toluidine monoalcoylée *p*-amidée ne réagit que sur une molécule d'acide nitreux (133).

Si l'on envisage ces réactions comme se faisant aussi en deux phases, il faut admettre que le radical en ortho laisse au réactif la possibilité de donner un produit d'addition sur la fonction amine, mais empêche une combinaison plus intime en ortho et fait dévier, par suite, la condensation en para.

Hydrogénations catalytiques.

L'hydrogénation catalytique par le platine ou le palladium à froid, se prête aisément à des mesures de volume qui permettent de suivre la réaction en fonction du temps.

Ces mesures ne renseignent pas autant qu'on pourrait le croire a priori, sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle s'hydrogène la substance mise en œuvre.

La vitesse globale mesurée est, en effet, la résultante de plusieurs phénomènes successifs : 1° Dissolution et diffusion de l'hydrogène au sein du liquide; 2° hydrogénation proprement dite; 3° évaporation de l'hydrure formé à la surface du platine, et diffusion vers la masse du liquide (*a*). L'une quelconque de ces trois phases peut être assez lente pour imposer son allure au phénomène total.

La facilité plus grande d'hydrogénation n'entraîne donc pas forcément une vitesse globale plus grande, puisque cette dernière peut n'être, dans certains cas, que la vitesse de diffusion de l'hydrogène.

Pour comparer entre elles plusieurs substances, au point de vue de leur facilité d'hydrogénation, nous avons souvent employé la méthode suivante : on mélange chacune de ces substances à un même corps éthylénique étalon, molécule à molécule; sur ce mélange, on fixe une seule molécule d'hydrogène, et on détermine la façon dont l'hydrogène s'est partagé. La substance est d'autant plus facile à hydrogéner que le pourcentage d'hydrogène fixé par elle est plus grand.

Le classement obtenu pour différentes substances se montre indépendant de la qualité du noir de platine et de sa quantité, *aussi longtemps qu'on ne compare entre eux que des corps homologues, ou des isomères ayant même fonction.*

Voici quelques-uns des résultats obtenus, qui montrent que l'hydrogénation est plus difficile quand la molécule devient plus ramifiée au voisinage de la double liaison :

(*a*) Cf. G. Vavon, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1253.

Les différents heptènes mélangés à l'α pinène ont fixé (136) :

Ethylpropyléthylène	$C^2H^5-CH=CH-C^3H^7$	96 0/0
Diméthylisopropyléthylène	$\frac{CH^3}{CH^3}>C=CH-CH<\frac{CH^3}{CH^3}$	71
Méthyldiéthyl —	$CH^3-CH=C<\frac{C^2H^5}{C^2H^5}$	70
Triméthyléthyl —	$\frac{CH^3}{CH^3}>C=C<\frac{CH^3}{C^2H^5}$	65

Les acides cinnamiques et méthylcinnamiques mélangés à l'α-pinène ont fixé (137) :

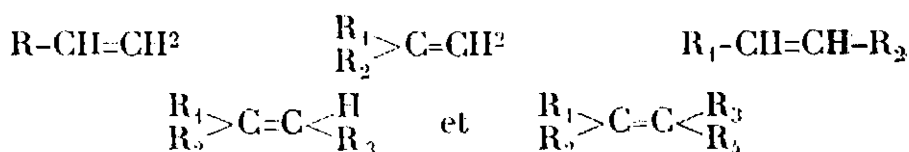
Acide cinnamique	$C^6H^5-CH=CH-CO^2H$	65 0/0
β-Méthyl	$\frac{C^6H^5}{CH^3}>C=CH-CO^2H$	32
α-Méthyl	$C^6H^5-CH=C<\frac{CH^3}{CO^2H}$	22
α.β-Diméthyl	$\frac{C^6H^5}{CH^3}>C=C<\frac{CH^3}{CO^2H}$	18

Les nonanones suivantes, dérivant de l'acétone par substitution de 2, 3, 4 ou 6 radicaux, mélangées au thymol (1 molécule de cétone pour 1/3 de mol. de thymol) ont fixé (138) :

Dipropylacétone	$C^3H^7-CH^2-CO-CH^2-C^3H^7$	62 0/0
Méthyléthylpropylacétone	$\frac{CH^3}{C^2H^5}>CH-CO-CH^2-C^3H^7$	48
Diméthyldiéthylacétone	$\frac{CH^3}{C^2H^5}>CH-CO-CH<\frac{CH^3}{C^2H^5}$	23
Hexaméthylacétone	$(CH^3)_3\equiv C-CO-C\equiv(CH^3)_3$	15

La cyclohexanone, la *p*-méthyl-, l'*o*-méthyl-, l'*o*-propyl-, l'*o*-isopropyl-, l'*o*-cyclohexyl-cyclohexanones, opposées molécule à molécule à la menthone, ont fixé respectivement 88, 84, 83, 69, 58 et 54 0/0 de la molécule d'hydrogène absorbée par le mélange (139).

Par ailleurs, Lebedew, Koblianski et Yakubchick (140) ont comparé les vitesses globales d'hydrogénation d'un grand nombre de corps éthyléniques des types :



$$R-CH=CH^2 \qquad \frac{R_1}{R_2}>C=CH^2 \qquad R_1-CH=CH-R_2$$
$$\frac{R_1}{R_2}>C=C<\frac{H}{R_3} \quad \text{et} \quad \frac{R_1}{R_2}>C=C<\frac{R_3}{R_4}$$

Les dérivés monosubstitués sont les plus faciles à hydrogéner, les tétrasubstitués les plus difficiles; les di et les tri substitués se

classent entre les précédents, et sont peu différents entre eux.

Enfin, d'un grand nombre d'hydrogénations faites sur quelques homologues du nitrobenzène des séries ortho et para (éthyl-, isopropyl-, butyl-nitrobenzène) (141) il résulte que le dérivé ortho s'hydrogène plus difficilement que le para.

L'hydrogénation catalytique par le platine des substances éthyléniques, des cétones, des dérivés nitrés, apparaît donc comme sensible au facteur stérique.

Toutefois, ce facteur semble jouer ici un rôle moins important que dans certaines réactions déjà vues, par exemple, que dans l'action de l'hydroxylamine sur les cétones.

Ce qui précède démontre amplement l'importance du rôle joué par le radical sur la vitesse des réactions de la fonction, et montre aussi que l'on peut prévoir en partie ce rôle, par un examen de la formule développée du corps considéré.

Les faits ont été présentés en partant d'une fonction donnée, de l'une de ses réactions, et en faisant varier le radical accolé à la fonction.

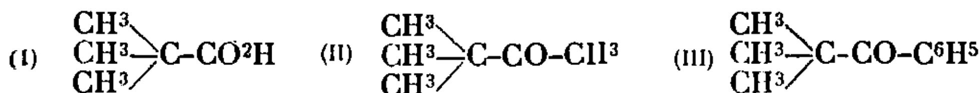
Le rôle du squelette carboné est peut-être plus frappant encore, si l'on conserve constant ce squelette, et si l'on en cherche l'influence sur les différentes fonctions qui lui peuvent être accolées.

Prend-on les corps où le radical pseudobutyle est présent une fois :

L'acide pivalique (I) s'éthérifie 4 fois plus lentement que son isomère, l'acide valérique, quand on le chauffe à 155° avec l'alcool isobutylique (p. 955) et 18 fois plus lentement si on l'éthérifie par l'alcool et l'acide chlorhydrique (p. 951).

Le pivalate d'éthyle se saponifie plus lentement que le valérate (53). Il ne se transforme pas en amide par l'action de l'ammoniaque alcoolique (142).

Avec les magnésiens, le pivalate d'éthyle, la pinacoline (II) donnent une proportion importante d'alcool secondaire qui devient le produit unique de réaction dans le cas de la pseudobutyl-phénylcétone (III) (p. 976 et 977) :



La pennone, cette curieuse cétone obtenue par Locquin et Sung (143), et qui est la pseudobutyl-1-diméthyl-1.1-acétone, n'agit que péniblement sur l'hydroxylamine et la semicarbazide. L'acide pseudobutyl-diméthylacétique, qui en dérive par oxydation, ne donne que des quantités minimes d'éther-sel quand on le chauffe avec l'alcool, en présence de SO^4H^2, et cet éther n'est pas altéré par ébullition avec la potasse alcoolique à 20 0/0; il faut opérer en tube scellé et à 130-140° pour obtenir la saponification.

Le pseudobutyl-benzène ne donne à la nitration, que des traces de dérivé ortho; son dérivé dinitré ortho para réduit partiellement ne l'est que sur le groupe NO^2, situé en para (144).

La méthyl-2-pseudobutyl-6-aniline n'agit pas sur l'iodure de méthyle, même à 150° (p. 979).

Prend-on les corps où le radical pseudobutyle est présent 2 fois : Le dipseudobutylcarbinol, par chauffage avec l'acide acétique à 140° s'éthérifie 36 fois plus lentement que le dibutylcarbinol. Son phtalate se saponifie 140 fois plus lentement que le phtalate de dibutylcarbinol dans l'alcool à 75 0/0 à 60°, et 400 fois plus lentement dans l'eau à 114°.

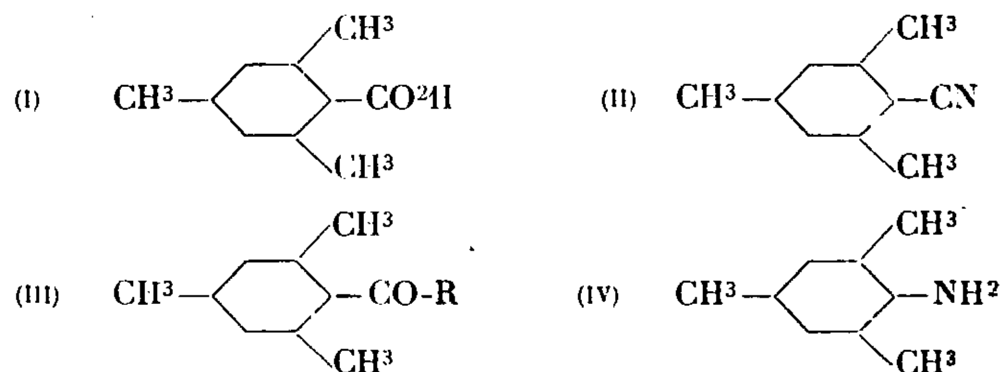
Par contre, le radical pseudobutyle n'apporte aucune entrave à l'oxydation chromique, puisque le dipseudobutylcarbinol s'oxyde 1, 2 fois plus vite que le dibutylcarbinol (*a*).

La dipseudobutylcétone ne donne ni oxime, ni phénylhydrazone, ni semicarbazone (p. 972). Elle n'agit pas sur les magnésiens (p. 976).

En série aromatique, le squelette du mésitylène, le radical triméthyl-2.4.6-phényle apporte une grande paresse réactionnelle aux fonctions qui lui sont liées directement : l'acide mésityl-carbonique (I) n'est pas éthérifié par l'alcool et HCl (24). Le nitrile (II) ne s'hydrate qu'avec une extrême difficulté, et l'hydratation s'arrête à l'amide (p. 942).

Les cétones du type (III) ne donnent ni oxime, ni phénylhydrazone, ni semicarbazone, et dans le cas de $R=CH^3$, la cétone ne donne aucune réaction avec l'iodure de méthylmagnésium (p. 941 et 976).

La mésidine (IV) par action de l'iodure de méthyle peut donner la diméthylmésidine, mais la réaction ne peut se poursuivre jusqu'à la formation de l'iodure d'ammonium quaternaire (p. 980) :



Les exemples précédents montrent combien la structure du squelette carboné, au voisinage de la fonction, influe sur certaines propriétés de celle-ci. Ils montrent aussi combien la notion d'empêchement stérique est commode pour relier entre eux, et d'une façon simple, un grand nombre de faits portant sur des fonctions et des réactions variées, faits qui, autrement, apparaîtraient isolés et sans aucune parenté.

Mais si cette notion est commode, il ne faut pas lui demander plus qu'elle ne peut donner : elle ne laisse jamais entrevoir qu'un aspect de la réaction, et ne renseigne que sur l'*un des facteurs* qui règlent la facilité et la vitesse de réaction.

(*a*) Vavon et Zaremba, exp. inédites.

2° Partie.

APPLICATION DE L'EMPÊCHEMENT STÉRIQUE A LA DÉTERMINATION DE L'ISOMÉRIE CIS-TRANS DANS LES CORPS CYCLIQUES.

Le développement de la chimie des cyclanes a été dominé, jusqu'à ces dernières années, par la représentation plane des cycles, représentation développée par Baeyer en 1885 (1).

Baeyer, dans sa théorie des tensions, admet que :

1° Les valences qui relient les carbones d'un composé à chaîne ouverte font entre elles un angle de 109°,28′, qui est l'angle des valences du méthane, représenté par un tétraèdre régulier.

2° Si, d'un corps à chaîne ouverte, on passe à un corps cyclique, il se produit une « tension » d'autant plus grande que l'angle du cycle diffère davantage de 109°,28′. La stabilité du cycle est elle-même d'autant plus grande que la tension est plus faible.

Baeyer admet de plus, sans d'ailleurs expliciter son hypothèse, que *tous les cycles sont plans.*

Les tensions définies par la déviation de chaque valence, c'est-à-dire par $T = \frac{-109°28' - \alpha}{2}$, α étant l'angle du cycle, sont de :

C^3....	60°	+ 24°44′
C^4................	90	+ 9,34′
C^5................	108	+ 0,44′
C^6................	120	— 5,16′
C^7................	128,34′	— 9,33′

La tension décroît ainsi du cycle en C^3 au cycle en C^5, pour changer de sens, et croître ensuite à partir de C^6.

Si la théorie est d'accord avec le fait que les cycles en C^3 et C^4 sont en général bien moins stables que les cycles en C^5 ou C^6, elle se trouve mise en difficulté quand on compare entre eux les cycles en C^5 et C^6. Ces derniers devraient être notablement moins stables que les premiers ($T = 5°,16'$ au lieu $0°,44'$), et se trouver, à ce poiut de vue, à mi-chemin entre les cycles en C^4 et C^7.

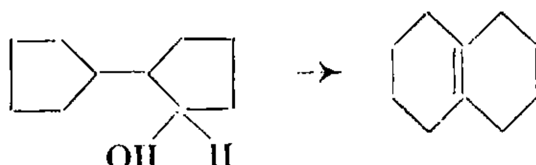
Or, l'ensemble des faits connus sur les composés en C^5 et C^6 ne laisse pas apparaître une différence aussi nette.

Sans doute on connaît de nombreuses réactions où le cycle en C^6 est rompu et régresse au cycle en C^5 mais on en connaît également dans lesquelles se produit le passage inverse.

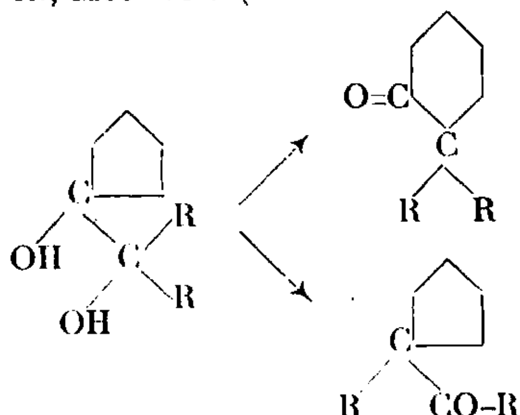
Le cyclopentylcarbinol, sous l'action des hydracides, se transforme en un mélange d'halogénures cyclopentaniques et cyclohexaniques, Nametkine (2).

De même l'aminométhylcyclopentane, par action de NO^2H, conduit au cyclohexanol, Wallach (3).

Les cyclopentylcyclopentanols *cis* et *trans*, par déshydratation en présence de chlorure de zinc, donnent l'octaline 9-10, Hückel (4).



La déshydratation des pinacones de formule (I) donne un mélange des deux cétones (II) et (III) à proportions variables, suivant la nature du radical R., Meerwein (5).



D'autre part, l'amidure de sodium agissant sur les cétones cyclopentaniques, chargées en méthyles, rompt aisément le cycle en C^5 en donnant une amide, tandis que la même réaction n'a pu être observée avec certitude dans le cas des cycles en C^6, Haller (6).

Enfin, d'après W. Hückel (7), la chaleur de combustion du groupe CH^2 dans les différents cyclanes est de :

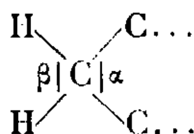
C^2	C^3	C^4	C^5	C^6
170	168,5	165,5	159	158

ce qui fait apparaître le cycle en C^6 comme légèrement plus stable que le cycle en C^5.

Ainsi, la théorie de Baeyer est en défaut quant à la stabilité comparée des cycles en C^5 et C^6.

Récemment, à la suite des travaux de Thorpe et Ingold, ce dernier a modifié cette théorie de façon à lever la difficulté (8).

Pour l'auteur, l'angle des valences du méthane ne se conserve pas dans ses dérivés et dans un carbure saturé en chaîne ouverte comme :



l'angle α fait par les valences carbone-carbone est plus grand que l'angle β fait par les valences carbone-hydrogène.

Les 4 substituants C, C, H, H, reliés à l'atome central, se partagent l'espace qui entoure cet atome, de façon qu'à chacun d'eux corresponde un domaine sphérique proportionnel au volume du substituant. Ces quatre sphères étant en contact entre elles, ainsi qu'avec la sphère correspondant à l'atome central, et les

atomes étant supposés aux centres de ces sphères, le calcul montre que l'angle α a une valeur de 115°,18'.

Dans ces conditions, les tensions des cycles plans en C^5 et C^6 sont de + 3°,39' et — 2°,21'; c'est-à-dire bien moins différentes que précédemment.

La modification de Ingold fait disparaître la difficulté rencontrée dans la comparaison des cycles en C^5 et C^6. De plus, elle permet une interprétation de l'influence des groupes géminés sur la stabilité des petits cycles.

Même ainsi améliorée, la théorie de Baeyer est cependant incapable d'interpréter un certain nombre de faits récemment établis, en particulier par les travaux de W. Hückel et par ceux de Ruzicka.

Le naphtalène peut s'hydrogéner en fixant 10 H pour donner un carbure saturé, la décaline. Ce carbure est représenté par 2 hexagones ayant un côté commun; si l'on suppose les 2 hexagones réguliers et plans, le carbure ne peut exister que sous une forme, la forme *cis*; de même il ne peut y avoir qu'une α et une α décalone, que 2 α et 2 β décalols, Or, W. Hückel a prouvé l'existence de 2 décalines, de 2 α, 2 β décalones, de 4 α et 4 β décalols (9). Il a obtenu également les deux séries de dérivés *cis* et *trans* dans d'autres corps bicycliques comme l'hydrindane, la décahydroquinoléine.

Ces résultats ne peuvent être interprétés que si l'on considère les cycles comme non plans.

D'autre part, Ruzicka (10) a réussi à préparer toute une série de cétones cycliques à grand nombre d'atomes de carbone dans le cycle : les cétones de C^9 à C^{21}; ainsi que la cétone en C^{29}. *Or, ces cétones sont stables.*

Chauffées à 180° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique, elles sont inaltérées. La cétone en C^{17}, en présence de thorine à 400°, ne subit qu'une carbonisation partielle.

Les cyclanes en C^{15}, C^{17} et C^{30} restent inaltérés quand on les chauffe en tube scellé à 250°, avec du phosphore et de l'acide iodhydrique.

Enfin, la chaleur de combustion du groupe CH^2 dans les cyclanes en C^8, C^{15} et C^{17} est de 157,5, qui est précisément la valeur trouvée dans le cas des carbures saturés à chaîne ouverte.

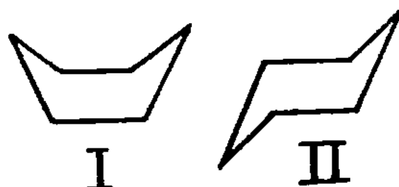
Ces faits sont incompatibles avec l'existence de cycles plans, qui présenteraient une grande tension, et par suite, une grande instabilité.

On est ainsi amené à envisager des structures cycliques non planes, et à revenir, pour le cyclohexane, aux formules proposées autrefois par Sachse (11).

Sachse a montré qu'on peut construire deux schémas non plans du cyclohexane, en conservant l'angle primitif des valences de 109°,28 (*a*). De ces deux schémas, l'un (I) est déformable entre deux limites extrêmes, sans qu'il y ait modification de l'angle, sans qu'il apparaisse de tension; l'autre (II), au contraire, ne peut se défor-

(*a*) Il en est de même si l'on prend avec Ingold l'angle de 115°,18'.

mer sans variation momentanée de l'angle, sans apparition d'une tension momentanée.



Si l'on considère cette tension comme suffisante pour empêcher le libre passage de l'un des schémas à l'autre, on a alors, pour les dérivés du cyclohexane, un nombre d'isomères bien supérieur à celui que laisse prévoir la représentation plane; le cyclohexane existera sous deux formes, le cyclohexanol sous trois formes (*a*).

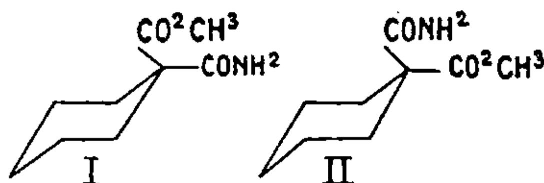
Un dérivé bisusbtitué sur 2 carbones différentes $C^6H^{10}>^{R'}_{R}$ sous 6 formes (sans tenir compte de l'isomérie optique), 2 formes ressortissant au modèle mobile, 4 au modèle rigide. La formule plane ne donne qu'un cyclohexane, qu'un cyclohexanol, que 2 dérivés bisubstitués, le *cis* et *trans*.

Différents travaux ont été effectués en vue d'isoler de tels isomères, et Schrauth et Görig (12) ont annoncé, en 1923, avoir obtenu 3 dicyclohexyles, c'était là un cas très net d'isomères au sens des formules de Sachse; la formule plane ne laissant prévoir qu'un seul dicyclohexyle.

Mais W. Hückel et Neunhoeffer (13) viennent de démontrer dans un travail tout récent, que les trois substances décrites par Schrauth et Görig ne sont pas des individus chimiques, et, jusqu'à présent, *l'on n'a pu préparer qu'un seul dicyclohexyle.*

Les tentatives faites, en vue de préparer plus de 2 *o*-cyclohexylcyclohexanols ont également échoué, Vavon et Mitchovich (14), W. Hückel (4).

Wightman (15) a préparé l'acide cyclohexane-1.1-dicarbonique, dont une fonction est éthérifiée, l'autre amidifiée par deux voies différentes telles, que si l'acide et ses dérivés correspondaient au schéma rigide, il eût obtenu les 2 isomères (I) et (II).



Les deux produits obtenus se sont montrés identiques.

(*a*) Dans le modèle rigide, les 6 sommets sont identiques, les 12 hydrogènes sont répartis dans 4 plans parallèles, 2 plans extérieurs et 2 plans médians. Des 2 hydrogènes reliés au même carbone, l'un, H_M est situé dans un plan médian, l'autre, H_E, dans un plan extérieur, d'où l'existence de deux dérivés monosubstitués correspondant au modèle rigide. Avec 2 substitutions A et B sur 2 carbones différents, l'on a 4 isomères $A_M B_M$, $A_M B_E$, $A_E B_M$, $A_E B_E$.

Le modèle rigide de Sachse laisse prévoir une activité optique pour les acides *o*- et *m*-hexahydrophtaliques *cis*. Or, Werner et Conrad (16) ont échoué dans le dédoublement de l'acide ortho, et Boeseken et Peck (17) dans celui de l'acide méta. J'ai, de plus, montré avec M. Peignier (18) que l'*o*-hexahydrophtalate acide de méthyle *cis actif* perdait toute activité par saponification.

Les formules de Sachse, dont l'une est supposée rigide, laissent donc prévoir plus d'isomères que n'en donne l'expérience.

On peut lever la difficulté en admettant, avec Mohr (19), que le passage de l'un des modèles à l'autre ne demande qu'une faible énergie, susceptible d'être fournie par des causes minimes, par exemple par le choc des molécules.

Dans cette hypothèse, une même molécule prendra, au cours du temps, toutes les structures possibles entre deux limites extrêmes; à un instant déterminé, un corps pur sera un mélange de molécules à configurations différentes.

C'est l'analogue de ce que l'on obtient en série grasse, par l'application du principe de la liaison mobile.

De ces différentes structures, l'une ou plusieurs pourront d'ailleurs être favorisées (analogue du principe de la position avantagée, (*a*).

Avec une telle mobilité, la molécule cyclique se déforme entre deux limites extrêmes, de telle sorte que le dérivé *cis* et le dérivé *trans* gardent leur individualité et restent toujours différents l'un de l'autre.

Le nombre d'isomères, pour les corps monocycliques, est celui que donne la représentation plane.

Les formules de Sachse, supposées mobiles, représentent assez bien l'ensemble des faits actuellement connus sur les dérivés du cyclohexane. Les formules planes restent suffisantes pour les dérivés du cyclopentane.

Détermination de l'isomérie cis-trans dans les dérivés monocycliques (*b*).

Les méthodes dont on dispose pour déterminer l'isomérie *cis-trans* sont peu nombreuses; de plus, elles sont d'un emploi souvent limité, parfois laborieux.

Dédoublement en inverses optiques. — Cette méthode s'applique lorsque les deux substituants sont identiques, et que le *trans* est

(*a*) Ces formes avantagées, insaisissables dans le liquide se retrouvent peut-être fixées lors de la cristallisation, comme l'admet Timmermans dans son interprétation du polymorphisme (20). Cf. Ch. Dufraisse et A. Gilet, *Ann. Chim.*, 1926, t. 6, p. 295, et 1928, t. 11, p. 1.

En fait, le polymorphisme est fréquent dans la série cyclohexanique; le menthol existe sous 4 formes cristallines (21), les phtalates acides d'*o*-cyclohexylcyclohexanol *cis* (22) et d'*o*-isopropylcyclohexanol *trans* (23) existent sous deux formes. Peut-être à chaque forme cristalline correspond-il une des différentes structures prévues par les modèles de Sachse.

(*b*) Voir en particulier pour le cas des cyclanones, la conférence de M. Cornubert (*Bull.*, 1927, t. 41, p. 541).

dédoublable en ses inverses optiques, tandis que le *cis* est indédoublable par nature; c'est le cas quand les deux substituants sont en 1.2 pour le cycle en C^4, en 1.2 ou 1.3 pour les cycles en C^5 et C^6.

Avec la représentation plane, on voit immédiatement qu'il existe un plan de symétrie pour le *cis* et non pour le *trans*.

Il n'en est plus de même avec les modèles de Sachse supposés mobiles; la molécule *cis* possède le pouvoir rotatoire dans presque toutes les structures qu'elle peut prendre. Dans certaines structures, cependant, il existe un plan de symétrie — c'est le cas de la figure 1, — l'activité optique disparaît à ce moment; elle réapparaît par la suite, quand la molécule passe à une autre forme, mais elle a autant de chances de réapparaître avec le signe + qu'avec le signe —.

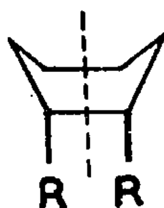


Fig. 1.

Le *cis* est donc composé de molécules différentes qui, prises isolément, sont actives, mais telles qu'à chaque molécule droite correspond une molécule identique et gauche.

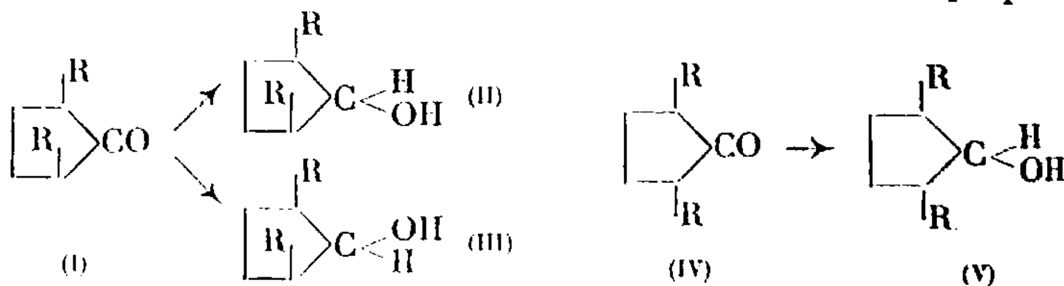
Au cours du temps, une même molécule est tantôt droite, tantôt gauche. L'ensemble est inactif.

Pour le *trans*, il n'apparaît jamais de plan de symétrie; le pouvoir rotatoire de la molécule varie sans jamais s'annuler. Le *trans* est donc dédoublable.

L'expérience a, jusqu'à présent, confirmé ces vues, en ce sens que, dans les cas précités, l'on n'a jamais pu dédoubler qu'un seul des deux isomères, que l'on considère par suite comme dérivé *trans*.

Ceci a été vérifié en particulier sur les acides *o*- et *m*-phtaliques (16 et 17), les cyclopentanediols (24), les cyclohexanediols (25).

Une autre méthode qui s'apparente en quelque point à la précédente, peut être employée dans le cas des cétones symétriques bisubstituées : ainsi, la cyclopentanone *cis* (I) peut donner, par hydrogénation, deux alcools différents (II) et (III), indédoublables l'un et l'autre, tandis que la cyclopentanone *trans* (IV) ne peut donner qu'un seul alcool (V) dédoublable en ses inverses optiques.



Si, à partir d'une telle cétone, on arrive à deux alcools, on peut conclure avec certitude (*a*) à la structure *cis*.

Si l'on obtient un seul alcool, la conclusion est moins nette, car on peut toujours supposer qu'une technique différente conduirait à l'autre isomère. Il est prudent de vérifier que l'alcool ainsi obtenu est bien dédoublable.

Cette méthode a été appliquée pour déterminer la constitution de la *trans*-$\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexanone (Skita), (26), celle de la *cis*-$\alpha.\alpha'$-dipropylcyclopentanone (Vavon et Flürer) (27).

Formation d'un 2e cycle par réaction interne. — Deux fonctions acides, une fonction acide et une fonction alcool primaire, une fonction acide et un groupe $-CH^2-NH^2$, situés sur 2 carbones voisins d'un *cycle plan*, pourront aisément donner un anhydride, une lactone, une lactame, par formation d'un cycle à 5 éléments, si les deux substituants sont en *cis*, mais non s'ils sont en *trans*.

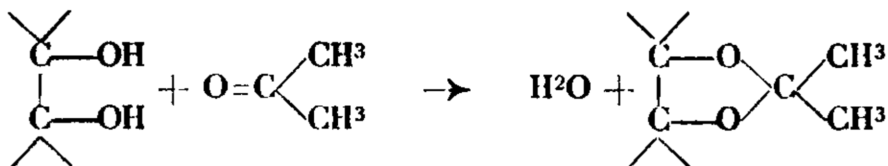
Sur les modèles non plans du cyclohexane, on voit que *les deux fonctions situées en trans peuvent se rapprocher suffisamment pour réagir l'une sur l'autre.* Ainsi, les deux acides *o*-hexahydrophtalique *cis* et *trans* donnent chacun un anhydride, F. 32° pour le *cis*, F. 140° pour le *trans*, et de chaque anhydride on peut remonter à l'acide de départ, Baeyer (28).

De même Hückel a pu former un 2e cycle à partir de dérivés disubstitués *trans* du cyclohexane.

L'emploi de cette méthode pour distinguer le *cis* du *trans* ne conduira donc à des résultats certains qu'avec les petits cycles. Toutefois, il est vraisemblable que la réaction interne est plus facile et plus rapide si les deux fonctions sont en *cis*, et quand, des deux isomères, un seul la donne, il est naturel de conclure à la structure *cis*.

Méthodes à l'acide borique et à l'acétone. — Ces méthodes sont dues à Boëseken et à ses collaborateurs. La conductibilité de l'acide borique est fortement augmentée par les diols ayant 2 OH en position convenable; il se fait vraisemblablement un complexe plus acide que l'acide borique lui-même, et qui intéresse les deux fonctions alcools.

De même l'acétone, en présence de HCl, peut donner un acétal avec un diol si les 2 OH sont assez rapprochés :



Il est naturel de supposer qu'avec les α diols à cycle plan, le *cis* sera le seul à agir sur l'acide borique et l'acétone. C'est bien ce que l'on observe dans les cas des α cyclopentanediols et des hydrindènediols-1.2, Van Loon (24).

Avec les corps cycliques non plans, les choses apparaissent

(*a*) Pour autant qu'il n'y ait pas de transposition au cours de l'hydrogénation.

comme moins simples; en fait des 2 cyclohexanediols-1.2, le *cis* agit sur l'acétone, mais ni le *cis* ni le *trans* n'augmentent la conductibilité de l'acide borique, Boëseken et van Giffen (29); il en est de même pour les tétrahydronaphtalène diols 1.2 et 2.3, Boeseken et Derx (30 et 31); dans le cas des cycloheptane diols 1.2, les deux isomères donnent le dérivé cétonique et augmentent la conductibilité de l'acide borique (le *cis*, il est vrai, l'augmente trois fois plus que le *trans*), Derx (31).

Ces méthodes ne paraissent donc pouvoir donner de résultats certains que dans le cas des diols de cycles plans.

Règle de v. Auwers. — v. Auwers a montré sur les isomères de position des di- et des triméthylcyclohexanes, que la densité et l'indice sont d'autant plus grands, la réfraction moléculaire d'autant plus petite, que les méthyles sont plus rapprochés.

Généralisant ce résultat, l'auteur admet que le *cis*, dans lequel les substituants sont plus voisins que dans le *trans*, doit présenter la plus forte densité, le plus grand indice, la plus faible réfraction moléculaire (22).

Cette méthode, pour déterminer l'isomérie cis-trans, est d'un emploi assez délicat : la densité et l'indice ne diffèrent souvent que très peu d'un isomère à l'autre, ce qui exige que les substances soient à un degré de pureté très avancé.

Règle de Skita. — Skita, à la suite d'une étude sur les produits d'hydrogénation de quelques substances aromatiques, en particulier de l'as. pseudocumidine et du pseudo cuménol, a formulé la règle suivante, tout en indiquant qu'il y a lieu de revenir sur cette question et d'étudier de nouvelles substances : « la réduction des doubles liaisons en solution acide, par exemple la réduction au platine, favorise la production des formes cis; la réduction en milieu alcalin ou neutre, rend plus facile la production des formes « trans » (33).

La règle se trouve bien établie sur un point particulier : l'oxime du triméthyl-2.2.6-cyclohexanone-4-carbonate-d'éthyle-1, donne, par réduction à l'amalgame de sodium, deux amines différentes, suivant qu'on opère ou non en présence d'acide acétique. Des deux amines, seule celle que l'on obtient en milieu acide est susceptible de donner une lactame, ce qui conduit à lui attribuer la structure cis (34).

Skita, par ailleurs, a étayé sa règle par comparaison des constantes physiques des produits obtenus dans les deux milieux, en s'appuyant sur la règle de v. Auwers.

Je reviendrai plus loin sur cette question.

Viscosité. — Gough, Hunter et Kenyon (35) ont constaté une grande différence de viscosité entre les *o*-méthylcyclohexanols cis et trans; se basant sur les travaux de Thole (36), ils admettent que l'alcool le plus visqueux est l'isomère trans; la viscosité serait due aux valences résiduelles des oxhydryles s'échangeant entre molécules différentes, et créant ainsi une certaine adhérence entre ces molécules ; dans le cas du dérivé cis, une partie des valences résiduelles de l'oxhydryle serait neutralisée par le méthyle voisin d'où viscosité moindre.

La différence de viscosité encore notable entre les 2 para est moindre entre les 2 méta méthylcyclohexanols.

Le trans, ainsi défini, est l'isomère dominant dans le produit obtenu quand on hydrogène les crésols par le nickel à 180°, ou les méthylcyclohexanones par le sodium et l'alcool; en employant le platine, on obtient au contraire un alcool riche en isomère cis.

Ces conclusions sont d'accord avec celles de v. Auwers et de Skita.

Ayant ainsi passé en revue les principales méthodes dont on dispose pour déterminer l'isomérie cis-trans des corps cycliques, je vais essayer de montrer comment une méthode, basée sur la notion d'empêchement stérique, peut être utilisée au même but.

Empêchement stérique et isomérie cis-trans.

La vitesse de réaction d'un dérivé bisubstitué-1.2 d'un cyclane (fonction et radical) doit être plus faible avec l'isomère cis qu'avec l'isomère trans, pour autant que l'empêchement stérique joue un rôle prépondérant dans la réaction.

Sur les cycles plans, on voit immédiatement que les deux substituants sont plus rapprochés dans le cis que dans le trans.

Dans le cas des dérivés non plans du cyclohexane, il existe des structures dans lesquelles le radical et la fonction sont aussi rapprochés pour l'isomère trans que pour le cis; mais en tablant sur la moyenne des distances comptées sur les différentes structures, on arrive à la même conclusion qu'avec les cycles plans.

L'empêchement stérique est donc plus fort pour le cis que pour le trans. La différence sera surtout marquée pour les dérivés 1.2; dans le cas des dérivés 1.3 ou 1.4, l'empêchement stérique sera faible pour l'un et l'autre isomère.

En dehors de l'encombrement stérique qu'il apporte, le radical exerce sur la fonction une influence qui se transmet par la chaîne. Cette influence est, en première approximation, la même pour les deux isomères, le radical et la fonction étant séparés dans les deux molécules par le même groupe d'atomes.

Les deux isomères se différencient donc seulement pour l'encombrement stérique du radical, et par son action directe sur la fonction. Si le radical est à individualité chimique peu marquée, son action directe sur la fonction sera faible, et par suite, le facteur purement stérique jouera un rôle prépondérant.

J'ai essayé de vérifier ces vues, que j'avais esquissées en 1924 (37), sur une série d'alcools cycliques secondaires substitués par des radicaux de série grasse. Ces radicaux ont un caractère chimique peu marqué; d'autre part, l'éthérification des alcools, ainsi que la saponification des éthers-sels sont des réactions sensibles à l'empêchement stérique.

Cette étude est encore inachevée sur bien des points. Néanmoins, les résultats obtenus jusqu'à ce jour me paraissent suffisants pour justifier l'emploi de l'empêchement stérique à la détermination de l'isomérie cis-trans de corps cycliques.

Je résumerai ici les principaux points établis au cours de cette étude.

Préparation des alcools.

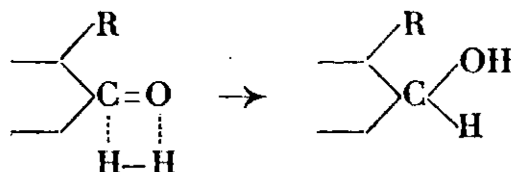
Les alcools étudiés sont des cyclopentanols, des cyclohexanols, ou des alcools terpéniques. Ils ont été préparés par hydrogénation des cétones, soit avec le noir de platine, soit avec l'alcool et le sodium. Certains cyclohexanols ont été préparés par hydrogénation des phénols au noir de platine ; cette réaction donnant la cyclohexanone comme produit intermédiaire (38), les alcools ont été obtenus là encore, à partir des cétones.

L'emploi du sodium et de l'alcool conduit, dans tous les cas étudiés (16 cétones), à un mélange riche en isomère trans (*).

L'hydrogénation par le platine donne un mélange riche en isomère cis, à condition, dans certains cas, d'opérer en milieu acétochlorhydrique (**).

Ainsi qu'on l'a vu dans la première partie de cette conférence, l'hydrogénation des cétones par le noir de platine est sensible à l'empêchement stérique.

Le radical voisin de la fonction cétone la protège *d'un côté* du cycle ; les molécules d'hydrogène, qui atteignent le groupe CO, viennent, pour la plupart, du côté du cycle opposé au radical (*fig.* 1). L'atome d'hydrogène qui s'attache au carbone, se trouve en trans par rapport au radical, au début de la réaction ; si l'on admet que celle-ci se fait avec le minimum de perturbation, l'hydrogène restera en trans, tandis que l'oxygène se relèvera progressivement en cis, au fur et à mesure que se fera la rupture de la valence inférieure (*figure*).



Cette hypothèse se trouve vérifiée dans le cas où il y a un fort empêchement stérique, apporté soit par un radical secondaire situé

(*) Isomère ayant les plus grandes vitesses de réaction.

(**) *Remarque.* — Nous avons eu l'occasion de constater, à différentes reprises, en dehors de toute étude systématique, que la proportion d'alcool cis est moindre avec un platine peu actif qu'avec un platine très actif. Voici une interprétation de ce fait : l'hydrogène (ou la cétone) a besoin d'un complément critique d'énergie plus grand pour donner l'alcool cis que pour donner le trans, ce dernier étant le moins riche en énergie (voir plus loin). Un catalyseur très actif fournit un hydrogène capable de donner, indifféremment, suivant sa position par rapport à la cétone, l'alcool cis ou le trans ; comme la majeure partie des molécules se présentent dans la direction qui conduit au cis, il y a prédominance de celui-ci. Avec un catalyseur peu actif, une faible fraction seulement des molécules en position pour donner le cis, se trouvent à un niveau énergétique suffisant pour réagir, tandis que pour les molécules moins nombreuses, placées de façon à donner le trans, cette fraction est plus élevée, d'où augmentation de la proportion de trans dans l'alcool formé, en passant du catalyseur très actif au catalyseur peu actif.

en α : isopropyle, cyclohexyle (α-isopropyl-cyclopentanone (39), α-isopropylcyclohexanone (23), menthone (40), cyclohexylcyclohexanone (22), soit par deux radicaux primaires (cis-$\alpha.\alpha'$-dipropylcyclopentanone (27), cis-$\alpha.\alpha'$-dipropylcyclohexanone (41), soit par la structure générale de la molécule (camphre) (42).

Ce sont là toutes cétones agissant avec difficulté sur l'hydroxylamine. Quand on les hydrogène avec le noir de platine en milieu acétique, elles conduisent après purification de l'alcool brut, à l'*isomère cis*.

Dans le cas de la menthone et du camphre, le pouvoir rotatoire de l'alcool brut permet d'en connaître la composition. La menthone gauche $(\alpha)_{578} = -30°$, hydrogénée dans des solvants variés, et avec différents échantillons de platine, a donné un alcool brut, de pouvoir rotatoire $(\alpha)_{578}$, variant entre $+6°$ et $+12°$; les pouvoirs rotatoires du menthol et du néomenthol étant de $(\alpha)_{578} = -52$ et $+22°$: le mélange contient de 78 à 86 0/0 de néomenthol (cis).

Pour le camphre qui n'a pu être hydrogéné qu'en milieu acétique, et avec un platine très actif, l'alcool brut contenait au moins 90 0/0 d'isobornéol (cis).

Lorsque le radical n'apporte qu'un faible empêchement stérique, soit par suite de sa structure (α-propylcyclopeutanone (43), soit par suite de son éloignement de la fonction (paraisopropylcyclohexanone (44), il est très difficile de purifier le produit d'hydrogénation, ce qui indique une forte préparation de trans dans le mélange.

Mais si l'on effectue l'hydrogénation dans l'acide acétique contenant de l'acide chlorhydrique, on obtient, *dans tous les cas*, un mélange riche en isomère cis.

Le milieu acéto-chlorhydrique est donc un second facteur favorisant la formation de dérivé cis.

Ceci est en accord avec la règle de Skita. Remarquons toutefois que le milieu acide *est favorable*, *mais non nécessaire* à la formation d'isomère cis : la menthone, par exemple, hydrogénée en milieu rigoureusement neutre, au sein de l'éther, a donné un alcool renfermant 86 0/0 de néomenthol.

Éthérification des alcools.

Les alcools mis en œuvre, le plus souvent liquides, ont été purifiés par l'intermédiaire de leurs éthers solides, phtalates acides, succinates acides ou *p*-nitrobenzoates.

L'éthérification a été faite avec l'acide acétique seul, ou contenant 2 0/0 de son poids d'acide sulfurique. L'acide acétique était employé, pour des raisons de commodité, lors du mélange, dans la proportion de deux molécules pour une d'alcool.

Des essais faits avec l'acide valérique ou isovalérique, sur le menthol et le néomenthol, le bornéol et l'isobornéol, ont donné des résultats analogues à ceux de l'acide acétique.

Dans le tableau suivant, qui contient un extrait des résultats obtenus, figurent, pour les deux isomères de chaque couple, les temps en heures nécessaires pour éthérifier 20 0/0 de l'alcool. Ce nombre a été choisi parce qu'il appartient à une zone où la préci-

Ethérification sans catalyseur (*).

	Température	0/0	Temps	
			Cis	Trans
o-Méthylcyclohexanols (**)	100°	20	8,5	9,5
o-Ethyl — (45)............	100	—	12,5	11,5
o-Propyl — (46)............	—	—	12	10
o-Isopropyl — (23)............	—	—	19	8
p-Isopropyl — (44)............	—	—	9	6
o-Butyl — (47)............	—	—	10,5	9
o-Cyclohexyl — (22)............	139	—	2,2	1,4
α-Propylcyclopentanols (43)............	100	—	3	4,5
α-Isopropylcyclopentanols (39).........	—	—	6,5	5
Menthol et néomenthol (*cis*) (40)........	109	—	34	10,5
Bornéol et isobornéol (*cis*) (42).........	100	—	8	3,6

sion relative est assez grande, où l'influence de la limite d'éthérification n'est pas encore trop sensible, et aussi parce que, dans toutes les expériences, même celles qui ont trait aux alcools les plus lents à réagir, ce nombre se trouve sur la partie de la courbe déterminée expérimentalement.

Ethérification avec catalyseur.

	Température	0/0	Temps	
			Cis	Trans
o-Méthylcyclohexanols................	39°	20	2,5	2
o-Ethyl —	—	—	4,6	2,3
o-Propyl —	—	—	5,2	3,2
o-Isopropyl —	—	—	16	2,2
p-Isopropyl —	—	—	6	0,8
o-Butyl —	—	—	7	4,7
o-Cyclohexyl —	—	—	18	6
α-Propylcyclopentanols................	—	—	2,3	1,6
α-Isopropylcyclopentanols	—	—	4,5	1,5
(*a*) Menthol et néomenthol (*cis*).........	40	—	26	4
(*a*) Bornéol et isobornéol (*cis*)	39	—	11	1,6

(*) Dans les expériences sur le menthol et le néomenthol, l'acide acétique contenait 5 0/0 de son poids de HCl ; pour le bornéol et l'isobornéol, il contenait 1,7 0/0 de SO^4H^2 ; dans toutes les autres, il contenait 2 0/0 de SO^4H^2.

(**) Exp. inédites.

Dans l'éthérification avec l'acide acétique seul, les vitesses sont peu différentes entre les deux alcools d'un même couple. La différence est surtout marquée pour les *o*-isopropylcyclohexanols, les menthols et néomenthol, les bornéol et isobornéol, c'est-à-dire dans des cas où, *a priori*, l'empêchement stérique doit être très fort, et où, d'ailleurs, il s'est révélé comme tel pour les cétones correspondantes, dans leur action sur l'hydroxylamine, et dans leur hydrogénation catalytique, soit par la difficulté de l'hydrogénation, soit par la forte proportion d'alcool cis formé en l'absence d'acide chlorhydrique.

L'isomère cis s'éthérifie plus vite que le trans pour les méthylcyclohexanols et les propylcyclopentanols, contrairement à ce que l'on observe dans tous les autres cas.

Quand on passe à l'éthérification en présence de catalyseur, les différences entre les deux alcools d'un même couple sont beaucoup plus grandes. On retrouve donc ici ce qui a été observé d'une façon générale sur l'éthérification des alcools.

L'influence du radical isopropyle est beaucoup plus marquée que celle du radical propyle.

Saponification des éthers-sels.

Les éthers étudiés sont, pour tous les alcools, le phtalate acide, souvent le succinate acide, parfois le valérate ou l'isovalérate et le benzoate.

Les mesures ont été faites dans l'eau ou l'alcool aqueux à 75 0/0, quelquefois dans l'alcool à 96°, la température étant, le plus souvent, de 39° ou 69°.

La concentration en éther-sel était presque toujours $n/10$, quelquefois $n/5$ ou $n/20$; le mélange contenait toujours, au départ, deux molécules de soude pour une molécule d'éther. On suivait la réaction en titrant la soude résiduelle en présence de phtaléine, sur des prises d'essai de 5 cm³.

Les constantes de vitesse qui figurent dans le tableau ci-dessous ont été calculées par la formule des réactions bimoléculaires $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$, t étant exprimé en heures. K est sensiblement constant au cours de la plupart des expériences. Il en est toutefois pour lesquelles K varie, en particulier lorsque la saponification, faite dans l'eau, met en liberté un alcool qui se sépare sous forme de gouttes huileuses qui peuvent dissoudre une partie de l'éther (*a*).

Nous discuterons les résultats contenus dans ce tableau au triple point de vue : influence de la structure de l'alcool, du milieu, de la température.

Structure de l'alcool. — Les plus grandes différences de vitesses

(*a*) La température des thermostats n'était constante qu'au demi degré. De ce chef, la valeur de K n'a pas une précision supérieure à 5 0/0 ; elle est suffisante pour le but poursuivi, étant donné la grande différence constatée entre les 2 isomères.

	Ether	Solvant	Température	K_{trans}	K_{cis}	$\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$
o-Méthyl-cyclohexanols (*)	Pht.	Eau	39°	0,77	0,28	2,7
	—	Alc. 75 0/0	39	0,34	0,23	1,5
	—	—	69	5	3,3	1,5
	Succ.	Eau	0	1,96	0,67	2,9
	—	—	39	20	11,5	1,7
o-Ethyl-cyclohexanols (45)	Pht.	Eau	39°	0,38	0,104	3,7
	—	Alc. 75 0/0	39	0,33	0,094	3,5
	—	—	69	4	1,8	2,2
o-Propyl-cyclohexanols (46)	Pht.	Eau	17°	0,041	0,0087	4,7
	—	—	39	0,22	0,061	3,6
	—	—	69	2,6	0,87	3
		Alc. 75 0/0	39	0,18	0,076	2,3
	—	—	69	4,7	2,1	2,2
	Succ.	Eau	17	2,6	0,65	4
	Benz.	Alc. 75 0/0	17	0,051	0,013	3,9
	Isoval.	—	59	0,14	0,056	2,5
o-Isopropyl-cyclohexanols (23)	Pht.	Eau	69°	1,35	0,039	34
	—	Alc. 75 0/0	69	1,65	0,089	18
	Succ.	Eau	0	0,46	0,0068	67
	—	—	39	6	0,15	40
	—	—	68	28	1,02	28
p-Isopropyl-cyclohexanols (44)	Pht.	Eau	39°	1,4	0,18	7,7
	—	—	68	3,7	1,75	2,1
		Alc. 75 0/0	39	0,96	0,38	2,5
	—	—	68	12,4	4,7	2,6
	Succ.	Eau	0	5	1,2	4
o-Butyl-cyclohexanols (47)	Pht.	Eau	39°	0,079	0,022	3,6
	—	—	69	0,80	0,33	2,4
	—	Alc. 75 0/0	39	0,20	0,08	2,5
	—	—	69	2,9	1,5	1,9
p-Pseudobutyl-cyclo exanols (48)	Pht.	Eau	39°	0,78	0,051	15
	—	—	69	4,2	0,64	6,6
	—	Alc. 75 0/0	39	1,05	0,32	3,3
	—	—	69	15,5	4,2	3,7

(*) Expériences inédites.

	Ether	Solvant	Température	K_{trans}	K_{cis}	$\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$
o-Cyclohexyl-cyclohexanols (22)	Pht.	Eau	100°	1,8	0,13	14
	—	Alc. 75 0/0	69	2,2	0,20	11
	Succ.	Eau	39	1,5	0,042	35
	—	Alc. 75 0/0	39	1,2	0,041	29
αα'-Dipropyl-cyclohexanols (*)	Pht.	Alc. 75 0/0	69	0,32	0,073	4,4
	Succ.	Eau	69	0,56	0,035	16
	—	Alc. 75 0/0	69	0,46	0,068	6,8
α-Propyl-cyclopentanols (43)	Pht.	Eau	0°	0,048	0,0087	5,5
	—	—	39	1,25	0,29	4,3
	—	Alc. 75 0/0	39	0,65	0,32	2
	—	—	68	12	4,7	2,5
	Succ.	Alc. 75 0/0	0	0,24	0,10	2,4
	—	—	39	6	2,2	2,7
α-Isopropyl-cyclopentanols (39)	Pht.	Eau	0°	0,023	0,0016	16
	—	—	39	0,67	0,052	13
	—	—	68	4,2	0,47	9
	—	Alc. 75 0/0	39	0,33	0,072	4,6
	—	—	68	4,2	0,84	5
	Succ.	Eau	0	2,35	0,12	19
	—	—	39	25	1,63	15
	—	Alc. 75 0/0	0	0,35	0,019	18
	—	—	39	5,5	0,57	10
αα'-Dipropyl-cyclopentanols (27)	Pht.	Alc. 75 0/0	39°	0,12	0,015	8
	—	—	68	1,6	0,22	7,3
Menthol et néomenthol.	Succ.	Alc. 75 0/0	39°	1,50	0,046	33
Bornéol et isobornéol (42)	Pht.	Eau	39°	0,57	0,023	24
	—	—	16	0,102	0,0041	25
	—	Alc. 75 0/0	39	0,41	0,049	8,4
	—	— 96	39	1	0,21	4,7
	Succ.	Eau	16	6,1	0,25	24
	Isoval.	Alc. 75 0/0	39	0,375	0,035	10,7
	—	— 96	39	0,55	0,074	7,4
	Benz.	— 75	39	1,02	0,061	17
	—	— 96	39	1,8	0,17	10,5

sont constatées à la saponification, là où elles l'étaient à l'éthérification, c'est-à-dire, pour les alcools dérivant du camphre et de la menthone, pour les cyclanols substitués en α par un radical isopropyle, ou en α et α' par deux radicaux propyle. Le rapport le plus grand est celui des succinates d'*o*-isopropylcyclohexanols K = 67, dans l'eau et 0°.

Le rapport diminue quand on passe du radical isopropyle au propyle, c'est ainsi qu'à 69° et dans l'eau, il est de 34 pour les phtalates d'*o*-isopropylcyclohexauols, et de 3 pour leurs isomères propyliques, de 19 et 2,4 pour les succinates d'isopropyl- et de propylcyclopentanols, dans l'eau et à 0°.

Le rapport diminue également quand le radical s'éloigne de la fonction alcool : ainsi, il est de 18 à 2,6 pour les phtalates d'*o*- et de *p*-isopropylcyclohexanols, dans l'alcool à 75 0/0 et à 69°,

Avec les radicaux gras primaires : CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, la constante de vitesse dans l'eau décroît régulièrement dans l'ordre indiqué dans chacune des séries trans et cis ; le rapport $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ est à peu près constant, sauf pour CH^3 où il est plus petit. Ainsi, dans l'eau à 39°, l'on a :

	CH^3	C^2H^5	C^3H^7	C^4H^9
K_{trans}	0,77	0,38	0,22	0,079
K_{cis}	0,28	0,104	0,061	0,022
$\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$	2,7	3,7	3,6	3,6

On ne retrouve pas la même régularité dans l'alcool à 75 0/0.

Deux radicaux en α et α' diminuent beaucoup la vitesse de saponification : la saponification du phtalate de dipropylcyclohexanol cis n'a pu être réalisée dans l'eau, même à 100°. Dans l'alcool à 75 0/0, la réaction est entravée à un degré moindre ; elle reste cependant plus difficile que lorsqu'il n'y a qu'un seul propyle ; ainsi, pour les phtalates des mono- et dipropylcyclohexanols, on a à 69° :

	Trans	Cis	$\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$
Mono	4,7	2,1	2,2
Di	0,32	0,073	4,4

De même, pour les phtalates des mono- et dipropylcyclopentanols, on a, à 68° :

	Trans	Cis	$\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$
Mono	12	4,7	2,5
Di	1,6	0,22	7,3

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus est en bon accord avec ce que laisse prévoir la notion d'empêchement stérique ; la vitesse est d'autant plus petite que les radicaux sont plus rapprochés de la fonction (K cis < K trans, K ortho < K para) ou qu'ils sont plus ramifiés (K isopropyl < K propyl) ou qu'ils sont plus nombreux (K dipropyl < K monopropyl). Mais lorsque l'on com-

pare entre eux les radicaux normaux primaires, dont, *a priori*, les effets ne doivent pas être très différents, on voit que si la régularité attendue est constatée dans l'eau, elle ne l'est plus dans l'alcool. Ceci montre, une fois de plus, que si le facteur stérique est important, il n'est pas seul à déterminer la vitesse de saponification.

Pour rechercher avec fruit ces autres facteurs de second plan, il faudrait des expériences plus nombreuses et plus variées, des mesures plus précises.

Peut-être la solubilité des éthers ou de leurs sels de sodium dans le milieu où se fait la saponification, joue-t-elle un rôle dans la vitesse de réaction.

Nature du solvant. — Il est bien connu que la vitesse de saponification de certains éthers-sels est plus rapide dans l'eau que dans l'alcool. Ainsi, la constante de saponification par la potasse des isovalérate et benzoate d'éthyle, est environ 2.000 fois plus grande dans l'eau que dans l'alcool absolu, et 20 fois plus grande dans l'eau que dans l'alcool à 75 0/0 (Cashmore, M. Combie et Scarborough 49). Les auteurs interprètent ce résultat de la façon suivante : dans l'alcool absolu, l'équilibre :



$$KOH + C^2H^5OH \rightleftarrows C^2H^5OK + H^2O$$

est fortement déplacé vers la droite ; la potasse se trouve en grande partie remplacée par l'éthylate, qui donne une saponification lente, ainsi que l'ont montré des mesures directes.

Les résultats du tableau précédent sont, à ce point de vue, tout différents de ceux des auteurs anglais : la constante des isomères trans est tantôt plus grande, tantôt plus petite dans l'eau que dans l'alcool à 75 0/0; pour les isomères cis, elle est, le plus souvent, plus petite dans l'eau, surtout quand l'empêchement stérique est fortement marqué.

Sans doute faut-il rattacher cette différence au fait que la *saponification est une réaction complexe*. Celle-ci est due aux ions OH aux molécules de soude et aux molécules d'éthylate; chacune de ces actions dépend de la structure de l'éther-sel, mais à des degrés peut-être fort différents : pour le benzoate d'éthyle, l'action des ions OH serait beaucoup plus rapide que celle des molécules de soude ou d'éthylate, tandis que l'inverse se produirait pour le benzoate d'isobornyle ; ceci, peut-être parce que l'ion, entouré d'un cortège de molécules neutres, est trop gros pour accéder à la fonction éther-sel dont le voisinage est encombré comme dans les molécules isobornyliques.

Influence de la température. — Le rapport $\rho = \frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ varie en fonction de la température d'une façon irrégulière d'un couple à l'autre. Le plus souvent il est peu variable, ou il décroît quand la température croît. Ainsi, pour les succinates d'*o*-isopropylcyclohexanols en solution aqueuse, il est de 67 à 0°, 40 à 39°, 28 à 69°; pour les succinates d'isopropylcyclopentanols, il est de 19 à 0°, à 39° en solution aqueuse : de 18 à 0°, 10 à 39° dans l'alcool 75 0/0. ρ décroît surtout dans les cas où il a une grande valeur,

c'est-à-dire quand l'empêchement stérique est fortement marqué.

W. Hückel (50), qui a fait une étude intéressante de l'empêchement stérique, en l'envisageant sous un angle nouveau, s'est précisément basé sur la variation de ρ en fonction de la température. pour reconnaître l'existence de l'empêchement stérique.

L'auteur applique la formule :

$$(I) \qquad K = \alpha e^{-\frac{q}{RT}}$$

dans laquelle K est la constante de vitesse, q l'énergie d'activation, α une constante, la « constante d'action », qui représente pour l'auteur la fraction des chocs des molécules activées se faisant au bon endroit, et permet d'évaluer l'empêchement stérique.

De la formule (I), on déduit :

$$RT.L\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = q_{cis} - q^{trans} + RT.L\frac{\alpha_{trans}}{\alpha_{cis}}.$$

Dans le cas particulier où $\alpha_{cis} = \alpha_{trans}$ c'est-à-dire où l'empêchement stérique est le même pour les deux isomères :

$RT.L\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = q_{cis} - q_{trans}$; $RT.L\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ est indépendant de la température et par suite $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ *varie avec la température.*

Si au contraire $q_{cis} = q_{trans}$, $\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = \frac{\alpha_{trans}}{\alpha_{cis}}$; $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ *est indépendant de la température.*

Dans le cas général où q et α sont différents pour les 2 isomères $RT.L\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ est une fonction linéaire de la température.

W. Hückel a fait le calcul de q et α avec quelques données du tableau précédent; d'après ce calcul, la différence de vitesse pour les succinates d'*o*-isopropylcyclohexanols cis et trans dans l'eau serait due à une différence entre q cis et q trans; pour les phtalates des *p*-isopropylcyclohexanols, pour ceux de bornéol et d'isobornéol, elle serait due à une différence entre α-cis et α-trans, pour les phtalates d'*o*-propylcyclohexanols, à une différence à la fois entre α cis, α trans et q cis, q trans.

Ces résultats sont basés sur l'hypothèse que l'empêchement stérique peut être représenté par une constante, *qu'il est indépendant de la température* (*a*).

Or, la fonction et le radical voisin subissent des oscillations autour de leur position moyenne, oscillations qui s'amplifient avec la température, au point de devenir telles que la molécule change de structure. Dans l'interprétation mécanique de l'empêchement stérique, il semble normal d'admettre que le radical arrêtera la

(*a*) Rendre l'empêchement stérique responsable à lui seul de la constante α dans la formule $K = \alpha e^{-\frac{q}{RT}}$, c'est admettre que cette constante doit être égale à l'unité dans le cas des réactions monomoléculaires, ou dans le cas des réactions bimoléculaires ne mettant en jeu que des molécules simples où l'empêchement stérique n'existe pas.

molécule de réactif d'autant mieux, qu'il sera fixé d'une façon plus rigide, c'est-à-dire que la température sera plus basse.

Par ailleurs, l'empêchement stérique dépend de la structure de la molécule de réactif ; le réactif a-t-il des molécules associées entre elles ou avec le solvant, et le degré d'association diminue-t-il quand la température s'élève, l'empêchement stérique diminuera lui-même.

Enfin, dans le cas particulier de la saponification, la réaction est complexe, comme on l'a vu au paragraphe précédent, ce qui n'est pas pour faciliter l'application du calcul à l'étude de l'empêchement stérique dans cette réaction.

Propriétés physiques comparées des dérivés cis et trans.

Dans le tableau suivant, se trouvent rassemblés les densités, indices, et réfractions moléculaires des dérivés liquides, les cons-

	Dérivé		Tempér.	Densité	Indice	R. M.
o-méthyl-cyclohexanols	Alcool	cis	10°	0,942	1,4693	33,70
		trans	—	0,932	1,4646	33,78
o-éthyl-cyclohexanols (45)	Alcool	cis	21°	0,9274	1,4655	38,23
		trans	—	0,9193	1,4640	38,46
o-propyl-cyclohexanols (46)	Alcool	cis	11°	0,9247	1,4688	42,74
		trans	—	0,916	1,4668	43,02
	Isoval.	cis	—	0,914	1,450	66,46
		traus	—	0,9131	1,4490	66,44
	Benzoate	cis	16°	1,0261	1,5150	72,29
		trans	—	1,0154	1,5130	72,92
p-isopropyl-cyclohexanols (44)	Alcool	cis	11°5	0,926	1,4690	42,71
		trans	—	0,920	1,4696	42,96
o-butyl cyclohexanols (47)	Alcool	cis	17°	0,9115	1,4672	47,50
		trans	—	0,9046	1,4654	47,71
α-propyl-cyclopentanols (43)		cis	9°	0,9165	1,4600	38,25
		trans	—	0,9018	1,4565	38,62
α-isopropyl cyclopentanols (39)		cis	11°	0,9145	1,4578	38,18
		trans	--	0,910	1,4583	38,40
Menthol et néomenthol (40)		cis	8°	0,9128	1,4509	70,79
		trans	—	0,9127	1,4520	70,93
Bornéol et isobornéol (42)		cis	18°	0,9523	1,4620	68,71
		trans	--	0,9486	1,4605	68,75

tantes des deux dérivés de chaque couple ayant toujours été déterminées côte à côte, à la même température :

Sur les 11 couples qui figurent dans ce tableau, la densité du dérivé cis est supérieure ou égale à celle du dérivé trans 11 fois, l'indice 9 fois; la réfraction moléculaire du cis est inférieure à celle du trans 10 fois.

Dans l'ensemble, ces résultats sont donc en bon accord avec la triple règle de V. Auwers, qui, par là-même, reçoit une confirmation précieuse puisque celle-ci porte sur de multiples exemples.

Points de fusion. — On donne quelquefois comme règle que le point de fusion de l'isomère trans est supérieur à celui du cis. Cette règle ne se trouve pas vérifiée ici; pour un même couple d'alcools, suivant le dérivé envisagé, c'est tantôt le trans, tantôt le cis, qui a le plus haut point de fusion. Il arrive même que l'un des dérivés ait deux points de fusion, encadrant celui du second dérivé.

Stabilité comparée des 2 séries. — L'alcool cis est moins stable que le trans, en ce sens que le dérivé sodé du premier, chauffé aux environs de 200°, se transforme en dérivé trans.

La transformation donne lieu à un équilibre, mais cet équilibre. comporte peu de dérivé cis, puisque, dans tous les cas étudiés (15 cas), l'alcool isomérisé a donné un phtalate ou un succinate qui s'est purifié sans difficulté, et s'est montré identique à l'éther trans.

L'isomérisation peut, *a priori*, se faire de deux façons : par migration du radical ou de la fonction.

Dans l'isomérisation de l'isobornéol en bornéol, c'est OH qui a permuté avec H de CHOH, puisque les deux alcools donnent la même cétone, le même camphre; il en est de même pour la transformation du néomenthol en menthol, de l'$\alpha.\alpha'$-dipropyl-cis-cis-cyclohexanol cis en $\alpha.\alpha'$-dipropyl cis-cis-cyclohexanol trans.

Dans le cas d'un cyclanol monosubstitué, on n'a aucun renseignement direct sur le mécanisme de l'isomérisation. Par raison d'analogie avec les cas précités, on peut admettre que c'est encore OH qui migre.

A la stabilité plus grande de l'alcool, se rattache peut-être le fait que l'oxydation chromique est plus rapide pour le cis que pour le trans.

Cette réaction n'est pas sensible à l'empêchement stérique; ainsi, le dipseudobutylcarbinol qui, comme on l'a vu, présente un empêchement stérique considérable, est oxydé, suivant les conditions expérimentales, de 1,3 à 1,8 fois plus vite que le dibutylcarbinol (*a*).

Les deux alcools cis et trans d'un même couple, conduisant à la même cétone, la quantité de chaleur dégagée dans l'oxydation, sera plus grande pour le cis que pour le trans, si comme le laisse prévoir la stabilité moindre du cis, la transformation cis $\rightarrow$ trans est exothermique. L'oxydation du cis serait favorisée de ce fait. En réalité, sur 14 couples étudiés, il y en a 12 pour lesquels la vitesse d'oxydation du cis est supérieure à celle du trans.

Déshydratation. — L'alcool trans est plus stable que le cis, en ce sens aussi qu'il se déshydrate plus difficilement.

(*a*) VAVON et ZAREMBA, exp. inédites.

Dans une étude systématique de la déshydratation de ces alcools par l'acide sulfurique en solution dans l'oxyde de butyle, nous avons constaté, pour 11 couples sur 12, que l'alcool cis se déshydrate bien plus facilement que le trans (51).

W. Hückel était déjà arrivé à un semblable résultat pour quelques alcools cycliques, en particulier pour les *o*-cyclohexylcyclohexanols et les α-cyclopentylcyclopentanols (4).

Ceci pose une question qui ne manque pas d'être troublante à première vue. *On admet souvent comme une vérité se passant de contrôle, que la déshydratation de deux isomères se fait le plus facilement pour celui où OH et H sont le plus rapprochés.* En particulier Semmler (52), puis Zeitschel (53) ont utilisé cette règle à la détermination de l'isomérie cis-trans d'alcools terpéniques.

Or, dans les cyclanols-*o*-substitués, si, comme on l'admet d'habitude, l'hydrogène qui s'élimine avec l'oxydryle provient du carbone tertiaire, la déshydratation devrait se faire le plus facilement dans le dérivé trans (OH par rapport au radical) puisque, dans ce dérivé, OH et H tertiaire sont en cis.

L'expérience donne exactement le contraire.

Il faut donc rejeter, ou le principe précédent, ou la détermination de structure donnée par l'empêchement stérique.

Des deux alcools d'un même couple, l'un est obtenu par hydrogénation au platine, l'autre par hydrogénation au sodium et à l'alcool. Le premier s'éthérifie moins vite en présence de catalyseur, ses éthers se saponifient moins vite ; il est moins stable, son dérivé sodé s'isomérise à chaud, il se déshydrate et s'oxyde plus facilement ; sa densité, son indice sont plus grands, sa réfraction moléculaire plus petite Ces différences, qui existent dans le sens indiqué ou toujours (éthérification, saponification, isomérisation, déshydratation) ou le plus souvent (oxydation, indice, densité, réfraction moléculaire), conduisent à donner une même structure à tous les alcools obtenus par le platine, et l'autre structure, à tous les alcools obtenus par le sodium.

La structure cis pour l'alcool platine, et la structure trans pour l'alcool sodium, se justifient par les raisons suivantes : l'éthérification des alcools, en présence de catalyseur, et la saponification des éthers-sels par les alcalis, sont des réactions qui, en dehors de la série cyclique, se sont révélées comme sensibles à l'empêchement stérique. Il est naturel d'admettre, par analogie, qu'il en est de même en série cyclique,

Par ailleurs, un certain nombre de faits observés sur ces alcools ou leurs éthers, sont en accord avec ce que laisse prévoir l'empêchement stérique : la vitesse de réaction est d'autant plus petite que les radicaux sont plus rapprochés de la fonction (K ortho $<$ K para), plus ramifiés (K isopropyl $<$ K propyl), ou plus nombreux ($K\alpha.\alpha'$-dipropyl $<$ $K\alpha$-monopropyl).

Des mesures faites sur les hexahydro-*o*-phtalates acides de méthyle, pour l'isomérie cis-trans desquels ne subsiste aucun doute, puisque l'un des acides a été dédoublé, et l'autre a résisté à toutes les tentatives de dédoublement, ont montré que l'isomère

trans s'éthérifie 1,5 fois plus vite que le cis, et qu'il se saponifie 5 à 10 fois plus vite (54).

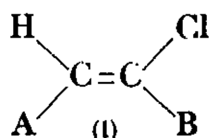
De même les éthers cinnamiques, que Stoermer a montré être les isomères trans, se saponifient environ 2 fois plus vite que les allo-cinnamates correspondants (55),

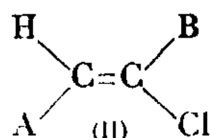
Enfin, la détermination faite à l'aide de l'empêchement stérique concorde avec la règle de Skita, et avec celle de v. Auwers.

Il y a donc là tout un faisceau de faits qui plaident en faveur de cette détermination.

Par contre, la règle donnée plus haut sur la déshydratation est uniquement basée sur cette notion intuitive que lorsqu'une molécule A B s'élimine d'une molécule plus compliquée, l'élimination se fait d'autant mieux que A et B sont plus rapprochés.

La même notion avait conduit Van't Hoff au principe de cis élimination d'après lequel des deux corps (I) et (II), le premier devait perdre HCl plus rapidement que le second.





Ce principe parut si indiscutable qu'il fut admis pendant 20 ans, sans qu'on eût songé à le soumettre au contrôle de l'expérience. Mais quand on le soumit à ce contrôle, il fallut l'abandonner.

C'est en effet pour le dérivé trans (II) que l'élimination se fait en général le plus facilement : l'élimination de HCl par la potasse aqueuse à 10° est 50 fois plus rapide pour l'acide chlorofumarique que pour l'acide chloromaléique; avec les dérivés bromés correspondants, le rapport des vitesses est environ 17 Michaël (56). L'acide iodhydrique s'élimine 200 fois plus vite pour l'iodure d'acétylène cis (H et I en trans) que pour le trans, Chavanne (57) ; le rapport est de 135 pour les dibromures, Van der Walle (58), de 20 pour les dichlorures correspondants, Chavanne (59). De même le zinc enlève le brome plus vite au dibromofumarate d'éthyle qu'au dibromomaléate, Michaël et Clark (60).

C'est donc la trans-élimination qui est le processus favorisé, lors de l'arrachement d'halogènes ou d'hydracides, aux corps éthyléniques.

Ceci n'est pas sans diminuer singulièrement la solidité de la règle qui considère la déshydratation d'un alcool cyclique comme favorisée quand H et OH sont en cis.

W. Hückel (4), dans un travail récent sur « les changements de structure des molécules au cours des réactions chimiques » a discuté la valeur de cette règle, et a conclu également au peu de confiance qu'on doit lui accorder, la déshydratation étant, pour l'auteur, commandée par la stabilité de la molécule d'éther-sel formé avec le catalyseur, plutôt que par la distance entre l'oxhydryle et l'hydrogène tertiaire.

Quoi qu'il en soit, compte tenu des faits actuellement connus, il semble bien que la détermination de structure, due aux considérations d'empêchement stérique, soit plus plausible.

Bibliographie

1. Menschutkin, *Ann. de Ch. et Ph.* (5e série), 1880, t. **20**, p. 289.
— — — 1881, t. **23**, p. 14.
— — — 1883, t. **30**, p. 81.
2. A. Halleb, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 113.
3. Friedel, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 825.
4. Fr. Kehrmann, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 3315.
5. — — 1889, t. **22**, p. 3263.
6. — — 1890, t. **23**, p. 130.
7. — *J. f. pr. Ch.*, 1889, t. **40**, p. 189.
8. — — 1889, t. **40**, p. 257.
9. — — 1890, t. **42**, p. 134.
10. — *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 4357.
11. Claus et Foecking, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 3097.
12. Beckmann et Wegerhof, *Annalen.*, 1889, t. **252**, p. 14.
13. Hantzsch, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2772.
14. Feith et Davis, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 3546.
15. Hoffmann, *D. ch. G.*. 1884, t. **17**, p. 1914.
16. — — 1885, t. **18**, p. 1824.
17. Kuster et Stallberg, *Annalen.*, 1893, t. **278**, p. 207.
18. Hantzsch et Lucas, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 748.
19. Wheeler, *Am. chem. Journ.*, 1900, t. **23**, p. 168.
20. Pinner, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2917.
21. Claus et Decker, *J. f. pr. ch.*, 1889, t. **39**, p. 301 ; Claus et Geisler, *J. f. pr. ch.*, 1889, t. **40**, p. 375.
22. Decker, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 1984.
23. V. Meyer, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 510.
24. V. Meyer et Sudborough, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1582.
25. — — 1994, t. **27**, p. 3146.
26. Rupp, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1625.
27. Kellas, *Z. f. ph. Ch.*, 1897, t. **24**, p. 221.
28. Sudborough et Loyd, *Chem. Soc* , 1899, t. **75**, p. 467.
29. Gyr, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 4312.
30. Sudborough et Gittins, *Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 210.
31. Blaise, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 753.
32. Bone, Sudborough, et Sprankling, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 534.
33. Sudborough et Davies, *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 975.
34. Sudborough et Loyd, *Chem. Soc.*, 1898, t. **73**, p. 82.
35. Sudborough et Turner, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 237.
36. Graebe, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2026.
37. Sirks, *R. T. Ch. Pays-Bas*, 1908, t. **27**, p. 207.
38. Michael et Oechslin, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 310 et 317.
39. Menschutkin, *Ann. de Ph.* et *Ch.*, Ve série, 1881, t. **23**, p. 14.
40. — — — 1880, t. **20**, p. 289.
41. — *Z. f. ph, ch.*, 1887, t. **1**, p. 611.
42. Norris et Ashdown, *Am. Chem Soc.*, 1925, t. **47**, p. 837 ; Norris et Cortese, *Am. Chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 2640.
43. Meisenheimer et Schmidt, *L. Annalen.*, 1929, t. **475**, p. 157.
44. Michael et Wolgast, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 3157.

45. Petrenko-Kritschenko, Bogatsky et Lubman, *Z. f. ph. ch.*, 1925, t. **115**, p. 289.
46. Louis Henry, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 2042.
47. Wegsheider, *Monatshefte*, 1895, t. **16**, p. 136; 1897, t. **18**, p. 639.
48. Dehn et Merling, *Am. Chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 2646.
49. Ch. Prévost, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1285.
50. Tronov et Sibgatullin, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 2850.
51. Kindler, *L. Annalen.*, 1926, t. **450**, p. 1.
52. Skrabal, Pfaff, Airoldi, *Monatshefte*, 1924, t. **45**, p. 141.
53. Sudborough et Feilmann, *Proceedings Chem. Soc.*, 1897, p. 241.
54. Hjeldt, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 110.
55. Kindler, *L. Annalen.*, 1927, t. **452**, p. 90; 1928, t. **464**, p. 278.
56. Elbs et Tölle, *J. f. pr. ch.*, 1885, t. **32**, p. 622.
Schmidlin et Hogdson, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 441.
57. Guerbet, *Annales de Ph. et ch.*, 7° série, 1895, t. **4**, p. 315.
58. Skrabal et Singer, *Monatshefte*, 1920, t. **41**, p. 339.
59. Wegscheider, *Monatshefte*, 1895, t. **16**, p. 75; 1897, t. **18**, p. 418 et 629.
60. Wegscheider et Lipschitz, *Monatshefte*, 1900, t. **21**, p. 808.
61. Wegscheider, *Monatshefte*, 1902, t. **23**, p. 347 et 357.
62. Smith et Olsson, *Z. f. ph. ch.*, 1922, t. **102**, p. 26; 1925, t. **118**, p. 99.
63. Olsson, *Z. f. ph. ch.*, 1927, t. **125**, p. 243.
64. Olivier et Berger, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1922, t. **41**, p. 637; 1924, t. **43**, p. 163; 1925, t. **44**, p. 643.
65. Ceresole, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 830; Goldschmidt et Oslan, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3390; 1900, t. **33**, p. 1140; Goldschmidt et Scholz, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 624.
66. Conrad, *L. Annalen.*, 1880, t. **204**, p. 138.
Michael, *J. f. pr. ch.*, 1905, t. **72**, p. 537.
67. Brown et Walker, *L. Annalen.*, 1893, t. **274**, p. 51.
68. Tasman, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1927, t. **46**, p. 653 et 922.
69. Menschutkin, Krieger et Ditrich, *J. de Ch. Ph. Russe*, 1903, t. **35**, p. 103.
70. E. Fischer et Dilthey, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 844.
71. H. Meyer, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 198; *Monatshefte*, 1906, t. **27**, p. 1083.
72. Dox et Yoder, *Am. Chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1564.
73. Sudborough, Jackson et Loyd, *Chem. Soc.*, 1897, t. **71**, p. 229.
74. Remsen et Reid, *Am. chem. Journ.*, 1899, t. **21**, p. 281.
75. Reid, *Am. chem. Journ.*, 1899, t. **21**, p. 284; 1900, t. **24**, p. 397.
76. Davis, *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 1397.
77. Titherley et Stubbs, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 299.
78. Sudborough, *Chem. Soc.*, 1895, t. **67**, p. 587.
79. Berger et Olivier, *R. Tr. Ch., Pays-Bas*, 1927, t. **46**, p. 516.
80. Olivier, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1929, t. **48**, p. 227.
81. Reich, *Bull. Soc. Ch.*, 1917, t. **21**, p. 222.
82. Berger et Olivier. *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1927, t. **46**, p. 600.
83. Kuster et Stallberg, *Annalen.*, 1893, t. **278**, p. 207.
84. Sulo Kilpi, *Z. f. ph. ch.*, 1914, t. **86**, p. 641.

85. PFEIFFER, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 805.
86. SPIEGEL, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 296.
87. F. BAUM, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 3207.
88. V. MEYER, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 830.
89. A. HALLER, *Bull. Soc. Ch.*, 1922, t. **31**, p. 1073.
90. CORNUBERT, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1900; *Ann. de Ph.* et *Ch.*, 1921, t. **16**, p. 141.
91. A. HALLER, et E. BAUER, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 825.
92. CORNUBERT, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 308.
93. PETRENKO-KRITSCHENKO et Lord KIPANIDZE, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1702.
94. PETRENKO-KRITSCHENKO, *L. Annalen.*, 1905. t. **341**, p. 150.
95. PETRENKO-KRITSCHENKO et KANTSCHEFF, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1452.
96. PETRENKO-KRITSCHENKO, *J. f. pr. ch.*, 1910, t. **81**, p. 314; 1911, t. **84**, p. 143.
97. STEWART, *Chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 185.
98. — — 1905, t. **87**, p. 410.
99. STEWART et BALY, *Chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 489.
100. STEWART, *J. f. pr. ch.*. 1911, t. **83**, p. 194.
101. VAVON et IVANOFF, *C. R.*, 1923, t **177**, p. 453.
102. VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. ch.*, 1927, t. **41**, p. 140; ANZIANI, *Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy*, 1927, p. 93.
103. Mme RAMART-LUCAS, *An. de Ph.* et *Ch.*, 8e série, 1913, t. **30**, p. 361.
104. CORNUBERT et LE BIHAN, *Bull. Soc. Ch.*, 1928, t. **43**, p. 807, CORNUBERT et HUMEAU. — — — — — — — 805.
105. KLAGES, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2635.
106. LEROIDE, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1611.
106'. — *An. de chimie*, 1921, t. **116**, p. 355.
107. MURAT et AMOUROUX, *Bull. Soc. Ch.*, 1914, t. **15**, p, 159.
108. STASS, *Bull. Soc. Ch. Belge*, 1925, t. **34**, p. 188.
109. CONANT et BLATT, *Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1227.
110. PRILEJLAIEF, *Bull. Soc. Ch.*, 1909, t. **6**, p. 109.
111. GORSKI, *Bull. Soc. Ch.*, 1913, t. **14**, p. 884.
112. MENSCHUTKIN, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 2775; *Journ. russe Ph. Ch.* t. **29**, p. 444.
113. MENSCHUTKIN, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 2967; *Journ. russe Ph. ch.*, t. **29**, p. 616.
114. MENSCHUTKIN, *J. R. Ph. ch.*, 1897, t. **32**, p. 46; *C. B.*, 1900, t. **1**, p. 1071.
115. PEACOCK, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1975.
116. EFFRONT, *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 2346.
117. BAUR, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 2839.
118. MENSCHUTKIN, *J. f. ph., ch.*, 1890, t. **5**, p. 589.
119. SCHOLTZ, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 414, 627, 1154, 1707.
120. SCHOLTZ et FRIEMEHLT, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 848.
121. SCHOLTZ et WASSERMANN, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 852.
122. E. FISCHER et WINDAUS, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 345 et 1967.
123. HOFMANN, *D. ch. G.*, 1872, t. **5**, p. 718.
124. WEDEKIND et MAYER, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 303.

125. LONG, *Chem Soc.*, 1911, t. **99,** p. 2164.
126. THOMAS, *Chem. Soc.*, 1913, t. **103,** p. 594.
127. BRAUN, *D. ch. G.*, 1908, t. **41,** p. 2130-2151.
128. BRAUN et KRUBER, *D. ch. G.*, 1913, t. **46,** p. 3470.
129. BAMBERGER et RUDOLF, *D. ch. G.*, 1906, t. **39,** p. 4285.
130. BUSCH, *J. f. pr. ch.*, 1896, t. **53,** p. 414.
131. FRIEDLANDER, *Monatshefte*, 1898, t. **19,** p. 627.
132. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KOHLER, *D. ch. G.*, 1918, t. **51,** p. 282.
133. ROSENSTIEHL, *C. R.*, 1892, t. **115,** p. 180.
134. WEINBERG, *D. ch. G.*, 1892, t. **25,** p. 1610.
135. — — 1893, t. **26,** p. 307.
136. VAVON et KLEINER, *C. R.*, 1923, t. **177,** p. 401.
137. VAVON et HUSSON, *C. R.*, 1923, t. **176,** p. 989.
138. VAVON et IVANOFF, *C. R*, 1923, t. **177,** p. 453.
139. VAVON et COUDERC, *Bull. Soc. Ch. Belge*, 1927, t. **36,** p. 57.
140. LEBEDEW, KOBLIANSKI et YAKUBCHICK, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127,** p. 417; LEBEDEW et PLATONOV, *Chem. Soc.*, 1930, p. 321.
141. VAVON et MITCHOVITCH, *Chem. Soc.*, 1929, t. **45,** p. 961; VAVON et CALLIER, *Bull. Soc. Ch.*, 1927, t. **41,** p. 357 et 677; VAVON et GUEDON, *Bull. Soc. Ch.*, 1930, t. **47,** p. 901.
142. BANNOW, *D. ch. G.*, 1902, t. **35,** p. 856.
143. LOCQUIN et SUNG, *Bull. Soc. Ch.*, 1924, t. **35,** p. 753.
144. BAUR, *D. ch. G.*, 1894, t. **27,** p. 1610; DU TOIT et MALHERBE, *D. ch. G.*, 1919, t. **52,** p. 319.

2e *Partie.*

1. BAEYER, *D. ch. G.*, 1885, t. **18,** p. 2278.
2. NAMETKINE et Mlle MOROSOWA, *J. russe de Ch. Ph.*, 1915, t. **47,** p. 1915.
3. WALLACH, *L. Annalen*, 1907, t. **353,** p. 324.
4. W. HUCKEL, *L. Annalen*, 1930, t. **477,** p. 134.
5. MEERWEIN, *L. Annalen*, 1919, t. **419,** p. 129.
6. A. HALLER, *Bull. Soc. Ch.*, 1922, t. **31,** p. 1138.
7. W. HUCKEL, *D. ch. G.*, 1920, t. **53,** p. 1277.
8. INGOLD, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119,** p. 305.
9. W. HUCKEL, *L. Annalen*, 1925, t. **441,** p. 1; 1927, t. **451,** p. 109; 1927, t. **453,** p. 163; *Fortschritte der chemie*, 1927, t. **19,** 4e fascicule.
10. RUZICKA, *Bull. Soc. Ch.* 1928, t. **43,** p. 1146; *Helv. ch. Acta*, 1926, t. **9,** p. 249, 339, 389, 499.
11. SACHSE, *D. ch. G.*, 1890, t. **23,** p. 1363; *Z. f. ph. ch.*, 1892, t. **10,** p. 203; 1893, t. **11,** p. 185.
12. SCHRAUTH et GORIG, *D. ch. G.*, 1923, t. **56,** p. 1900.
13. W. HUCKEL et NEUNHOFFER, *L. Annalen*, 1930, t. **477,** p. 99.
14. VAVON et MITCHOVITCH. *C. R.*, 1928, t. **186,** p. 702.
15. WIGHTMANN, *Chem. Soc.*, 1926, t. **129,** p. 2541.
16. WERNER et CONRAD, *D. ch. G.*, 1899, t. **32,** p. 3046.
17. BOESEKEN et PEEK, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1925, t. **44,** p. 841.
18. VAVON et PEIGNIER, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, t. **45,** p. 293.
19. MOHR, *J. f. pr. ch.*, 1918, t. **98,** p. 315.

20. TIMMERMANS, *J. de ch. ph.*, 1930, t. **27**, p. 65.
21. WRIGHT, *Am. Chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 1515.
22. VAVON, ANZIANI et HERYNK, *Bull. Soc. Ch.*, 1926, t. **39**, p. 1138.
23. VAVON et CALLIER, *Bull. Soc. Ch.*. 1927, t. **41**, p. 357.
24. VAN LOON, *Thèse de doctorat Delft.*, 1919.
25. DERX, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1922, t. **41**, p. 333.
26. SKITA, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2242.
27. VAVON et FLURER, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, t. **45**, p. 763.
28. BAEYER, *L. Annalen.*, 1890, t. **258**, p. 213.
29. BOESEKEN et VAN GIFFEN, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1920, t. **39**, p. 183; BOESEKEN *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1921, t. **40**, p. 553.
30. BOESEKEN et DERX, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1921, t. **40**, p. 529.
31. DERX, *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1922, t. **41**, p. 312.
32. V. AUWERS, *L. Annalen*, 1920, t. **420**, p. 92.
33. SKITA, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1792; 1923, t. **56**, p. 2234; *L. Annalen*, 1922, t. **427**, p. 255; 1923, t. **431**, p. 1.
34. SKITA, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 4167.
35. GOUGH, HUNTER et KENYON, *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 2052.
36. THOLE, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 2004.
37. VAVON, *Rev. Gén, des Sciences*, 1924, p. 509; *Bull. Soc. Ch.*, 1926, t. **39**, p 666.
38. VAVON et DETRIE, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1231; VAVON et BERTON, *Bull. Soc., Ch.*, 1925, t. **37**, p. 296.
39. VAVON et APCHIE, *Ball. Soc. Ch.*, 1928, t. **43**, p. 667.
40. VAVON et COUDERC, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 405.
41. VAVON et ANZIANI. *Bull. Soc. Ch.*, 1930, t. **47**, p. 243.
42. VAVON et PEIGNIER, *Butl. Soc. Ch.*, 1926, t. **39**, p. 924.
43. VAVON et FLURER, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, t. **45**, p. 754.
44. VAVON et CALLIER, *Bull. Soc. Ch.*, 1927, t. **41**, p. 677.
45. VAVON et MITCHOVITCH, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, t. **45**, p. 961.
46. VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. Ch.*, 1927, t. **41**, p. 1638.
47. VAVON et GUEDON, *Bull. Soc. Ch.*, 1930, t. **47**, p. 901.
48. PALIOT, *Thèse d'Université Nancy*, 1928.
49. CASHMORE, MC COMBIE et SCARBOROUGH, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p 970.
50. W. HUCKEL, *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1517.
51. VAVON et BARBIER, *Bull. Soc. Ch.*, 1931, t. **49**, p. 567.
52. SEMMLER, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 708.
53. ZEITSCHEL, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 2298.
54. VAVON et PEIGNIER, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, t. **45**, p. 299.
55. MANTA, *Thèse d Université Nancy*, 1927.
56. MICHAEL, *J. f. pr. ch.*, 1895, t. **52**, p. 307.
57. G. CHAVANNE et M[lle] VOS, *Bull. Soc. Ch. Belge*, 1914, t. **28**, p. 240. — LATIERS. 1922, t. **31**, p. 73.
58. VAN DER WALLE, *Bull. Soc. Ch Belge*, 1913, t. **27**, p. 209; 1914, t. **28**, p. 369.
59. G. CHAVANNE, *Bull. Soc. Ch. Belge*, 1912, t. **26**, p. 287; 1914, t. **28**, p. 234.
60. MICHAEL et CLARK, *J. f. pr. ch.*, 1895, t. **52**, p. 326.

COMMISSION DE RÉFORME
DE
LA NOMENCLATURE DE CHIMIE ORGANIQUE

RAPPORT DÉFINITIF DE LA COMMISSION

Introduction.

Dans le domaine de la chimie organique, il est possible de donner plusieurs noms au même composé. Cet état de choses a, d'un côté, le grand avantage de permettre l'expression claire de la pensée et de faciliter la mise en évidence des analogies de structure dans tous les cas où cela est utile. Mais, d'autre part, la multiplicité des noms attribués à une même substance constitue un obstacle sérieux à la composition des tables de matières.

En 1892 déjà, cette difficulté a été ressentie, et le célèbre Congrès de Genève, où 34 des chimistes les plus autorisés de 9 pays de l'Europe ont créé la nomenclature genevoise, a voulu y remédier en posant comme règle 1 de sou mémoire : « A côté des procédés habituels de nomenclature, il sera établi pour chaque composé organique un nom officiel, permettant de le retrouver sous une rubrique unique dans les tables et les dictionnaires ». Comme on le sait, cette intention du Congrès de Genève n'a pas été réalisée. La nomenclature genevoise n'a été suffisamment élaborée que pour les composés acycliques. D'ailleurs, même pour beaucoup de ceux-ci, et encore plus pour les autres, son application donne des noms beaucoup trop compliqués. C'est pour cette cause vraisemblablement, que la Commission de 1892 n'a pas complété son travail.

Aujourd'hui, une nomenclature officielle pour les tables des matières, qui était désirable il y a quarante ans, est devenue parfaitement inutile pour les raisons suivantes :

1° En 1918 une nouvelle édition du *Beilstein* a commencé de paraître; cet admirable ouvrage facilite singulièrement les recherches bibliographiques; 2° Le problème est résolu par les tables de formules qui sont maintenant en usage dans nombre de journaux chimiques aussi bien que dans les *Chemical Abstracts* et dans le *Chemisches Zentralblatt*.

Cependant, la nomenclature genevoise a été d'une grande valeur pour la chimie organique, car ses idées fondamentales sont d'une grande importance au point de vue systématique pour toute l'étendue de la chimie organique. C'est pour cela qu'elle a été prise pour base de la classification du *Beilstein*.

Comme nous venons de l'observer, les noms genevois sont incommodes dans la plupart des cas et peu pratiques pour l'usage courant. A juste titre, la rédaction du *Beilstein* aussi bien que celles des autres répertoires ne les ont pas employés seuls, mais y ont ajouté les noms couramment en usage.

Or, une révision de ces noms s'imposait de plus en plus; car le nombre de composés augmentait sans cesse dans une mesure extraordinaire et leurs inventeurs, quoique s'appuyant autant que possible sur l'usage, n'avaient pas toujours un choix heureux de noms, et même, dans quelques cas, adoptaient des noms évidemment incorrects.

C'est dans le but d'éviter l'influence fâcheuse de cet état de choses que l'*Union Internationale de Chimie* a nommé en 1922, sur la proposition de Sir William Pope, un Comité de travail pour étudier la réforme de la nomenclature en chimie organique, comité composé de délégués des rédactions des grands journaux chimiques. Comme membres furent alors choisis : MM. Crane, Greenaway et Marquis, représentant les *Chemical Abstracts*, le *Journal of the Chemical Society of London* et le *Bulletin de la Société chimique de France*. Ce Comité fut chargé de faire un rapport et de le soumettre à la Commision de l'*Union*, qui l'approuva. L'année suivante, ce Comité fut élargi par des représentants de la *Gazzetta chimica* (Paterno), des *Helvetica Chimica Acta* (Pictet) et du *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* (Holleman). Ce dernier fut choisi comme président, M. Marquis comme secrétaire.

Dans le cours du temps, ce Comité subit les changements suivants: M. Crane fut remplacé par M. Patterson. M. Greenaway (assisté par M. Gibson) se retira et fut remplacé par M. Barger. M. Paterno fut bientôt remplacé par M. Peratoner, qu'une maladie empêcha de prendre part aux séances. Après sa mort regrettée, la Société Chimique Italienne nomma M. Mario Betti, qui cependant ne put prendre part à la rédaction du Rapport (voyez ci-dessous), mais fut néanmoins présent à la huitième Conférence de Varsovie en 1927, à la neuvième de La Haye (1928), et à la dixième de Liége (1930) dans lesquelles le dit rapport a été discuté et en partie modifié. A Liége fut aussi présent M. Prager, rédacteur du *Beilstein*, nommé par le Verband deutscher chemischer Vereine comme son représentant dans le Comité.

Dans les années 1924-28, ce Comité eut plusieurs réunions à Paris; le résultat de son travail fut un rapport qui fut présenté à La Haye, en 1928, à la Commission pour la réforme de la nomenclature de chimie organique de l'*Union*. Elle proposait quelques modifications qui furent examinées de nouveau par le Comité de travail. Le rapport ainsi amendé fut discuté en 1930 dans la réunion de la Commission de Liége et fut ensuite adopté à l'unanimité.

Ce rapport ne veut ni intervenir dans la rédaction du *Beilstein*, ni dans celle des *Chemical Abstracts*, ouvrages qui ont suivi leurs propres systèmes de nomenclature depuis plusieurs années, lesquels sont d'ailleurs fort analogues aux règles adoptées maintenant Avec sa composition, le Comité a eu plutôt pour but de suivre l'usage d'aussi près que possible (voyez règle 1 ci-dessous), de

l'enregistrer en proposant en même temps quelques simplifications et en éliminant des noms incorrects. Il espère que le système de nomenclature souple ainsi créé sera utilisé de plus en plus par les auteurs de mémoires et de traités de chimie organique ainsi que dans l'enseignement oral et que les rédacteurs des journaux en recommanderont l'emploi autant que possible.

Règles.

Index : I. Généralités. — II. Hydrocarbures : 1. Hydrocarbures saturés; 2. Hydrocarbures non saturés; 3. Hydrocarbures cycliques. — III. Composés hétérocycliques fondamentaux. — IV. Fonctions simples. — V. Fonctions complexes. — VI. Radicaux. — VII. Numérotage.

I. — Généralités.

1. On apportera le moins de changements possible à la terminologie universellement adoptée.

2. On décide de ne s'occuper, pour le moment, que de la nomenclature des composés de constitution connue, et de remettre à plus tard la question des corps de constitution imparfaitement connue.

3. La forme précise des mots, des terminaisons, etc., qui seront prescrits dans les règles, devra être adaptée au génie de chaque langue par les sous-comités.

II. — Hydrocarbures.

4. La désinence *ane* est adoptée pour les hydrocarbures saturés. Les hydrocarbures à chaîne ouverte porteront le nom générique d'*alcanes*.

5. Les noms actuels des quatre premiers hydrocarbures normaux saturés (méthane, éthane, propane, butane) sont conservés. On emploiera les noms tirés des nombres grecs ou latins pour ceux qui ont plus de quatre atomes de carbone.

6. Les hydrocarbures à chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des hydrocarbures normaux; on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on puisse établir dans la formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales. En cas d'ambiguïté, ou si cela donne un nom plus simple, on prendra comme chaîne fondamentale celle qui comportera le maximum de substitutions dans cette chaîne.

7. Dans le cas de plusieurs chaînes latérales, l'ordre dans lequel ces chaînes seront énoncées correspondra à leur ordre de complication. La chaîne qui a le plus grand nombre d'atomes secondaires et tertiaires sera considérée comme la plus compliquée. L'ordre alphabétique pourra aussi être suivi dans ce cas.

8. Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison *ane* de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison *ène;* s'il y a deux doubles liaisons, on terminera en *diène*, etc. Ces hydrocarbures porteront le nom générique d'*alcènes*, *alcadiènes*, *alcatriènes*, etc. Ex. : propène, hexène, etc.

9. Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront en *yne*, *diyne*, etc. Ils porteront le nom générique d'*alcynes*. Ex. : propyne, heptyne, etc.

10. S'il y a simultanément des doubles et des triples liaisons dans la chaîne fondamentale, on emploiera les désinences *énype*, *diényne*, etc. Le nom générique de ces hydrocarbures sera *alcé-nynes*, *alcadiénynes*, etc.

11. Les hydrocarbures monocycliques saturés prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants à chaîne ouverte précédés du préfixe *cyclo*. Ils porteront le nom générique de *cyclo-alcanes*.

12. Quand ils sont non saturés, on appliquera les règles 8-10. Toutefois, dans le cas de composés aromatiques polycycliques partiellement saturés, on emploiera le préfixe *hydro*, précédé de *di-*, *tétra*, etc. Exemple : dihydroanthracène.

13. Les hydrocarbures aromatiques seront indiqués par la désinence *ène* et conserveront d'ailleurs leurs noms habituels. Toutefois, on aura latitude d'employer le nom *phène* au lieu de *benzène*.

III. — Composés hétérocycliques fondamentaux.

14. Les désinences des noms usuels, désinences qui ne correspondent pas à la fonction des corps, subiront les modifications suivantes, pour autant qu'elles sont en accord avec le génie de chaque langue :

a. La désinence *ol* sera changée en *ole*. Exemple : pyrrole.

b. La désinence *ane* sera changée en *an*. Exemple : pyran.

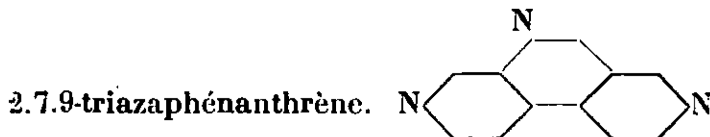
15. Lorsque des hétérocycles azotés n'ayant pas la désinence *ine* donnent, par hydrogénation progressive, des composés basiques, cette dérivation pourra être marquée par les désinences successives *ine*, *idine*.

Exemples : pyrrole, pyrroline, pyrrolidine; oxazole, oxazoline.

16. La terminaison en *a* est adoptée pour les hétéro-atomes qui se trouvent dans le cycle. On indiquera donc l'oxygène par oxa, le soufre par thia, l'azote par aza, etc. La lettre *a* peut être supprimée devant une voyelle.

Exemples : thiadiazole, oxadiazole, thiazine, oxazine.

Tout en conservant les noms des composés hétérocycliques universellement adoptés, le nom des autres composés hétérocycliques est dérivé de celui du composé homocyclique correspondant en y ajoutant le nom des hétéro-atomes terminés en *a*. Exemple :



IV. — Fonctions simples.

17. Les corps à fonction simple sont définis comme ceux contenant une fonction d'une seule espèce, pouvant être répétée plusieurs fois dans la même molécule.

18. Quand il n'y a qu'un groupement fonctionnel, la chaîne fonda-

mentale sera déterminée de façon à contenir ce groupement. Quand il y a plusieurs groupements fonctionnels, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir le nombre maximum de ces groupements.

19. Les dérivés halogénés seront désignés par le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, précédé d'un préfixe indiquant la nature et le nombre des halogènes.

20. On donnera aux alcools et aux phénols le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe *ol*. En accord avec la règle 1, on conservera les noms universellement adoptés comme : phénol, crésol, naphtol, etc.

On peut aussi appliquer cette nomenclature aux hétérocycles. Exemple : quinolinol.

21. Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera entre les noms de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe *ol* une des particules *di*, *tri*, *tétra*, etc.

22. Le nom mercaptan est abandonné en tant que suffixe; cette fonction sera désignée par le suffixe *thiol*.

23. Les éthers-oxydes sont considérés comme des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes alcoxy. Toutefois, pour les éthers-oxydes symétriques, la nomenclature actuelle pourra être conservée.

Exemples : $CH^3.O.C^2H^5$, méthoxyéthane ; $CH^3.O.CH^3$, méthoxyméthane ou éther méthylique.

24. L'oxygène lié, dans une chaîne d'atomes de carbone, à deux de ces atomes sera indiqué par le préfixe *époxy* dans tous les cas où il sera inutile de dénommer la substance comme un composé cyclique.

Exemples : oxyde d'éthylène = époxyéthane ; épichlorhydrine = époxy-1.2-chloro-3-propane ; oxyde de tétraméthylène = époxy-1.4-butane.

25. Les sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones seront dénommés comme les éthers-oxydes, *oxy* étant remplacé respectivement par *thio*, *dithio*, *sulfinyl* et *sulfonyl*.

Exemples: $CH^3-SO^2-C^2H^5$ méthylsulfonyléthane ; $CH^3-S-C^3H^7$ méthylthiopropane ; $CH^3-CH^2-CH^2-SO-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$ (propylsulfinyl)-1-butane.

26. Les aldéhydes sont caractérisées par le suffixe *al* ajouté au nom de l'hydrocarbure dont elles dérivent ; les aldéhydes sulfurées, par le suffixe *thial*. Les acétals seront dénommés comme di-alcoxy-1.1-alcanes.

27. Les cétones recevront la désinence *one*. Les dicétones, tricétones, thiocétones seront désignées par les suffixes *dione*, *trione*, *thione*.

28. Le nom de cétène est conservé.

29. Pour les acides, la règle de la nomenclature de Genève est conservée. Cependant, dans les cas où l'emploi de cette nomenclature ne serait pas commode, on considérera le groupe carboxyle comme un groupe substituant et on formera le nom de l'acide en faisant suivre le nom de l'hydrocarbure du suffixe carbonique ou carboxylique, suivant les langues.

30. Les acides dans lesquels un atome de soufre remplacé un atome d'oxygène seront nommés suivant la nomenclature genevoise. Exemple : éthanethioïque, thiolique, thionique, thionthiolique. En considérant le carboxyle comme un substituant, ils seront nommés acides *carbothioïques*. On emploiera le suffixe *carbothiolique* s'il est certain que l'oxygène du groupe OH est remplacé par S; le suffixe *carbothionique* si c'est l'oxygène du groupe CO; le suffixe *carbodithioïque* sera employé si les deux oxygènes sont remplacés.

31. On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers-sels.

32. Les anhydrides d'acides conserveront leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants. Pour les noms formés d'après la nomenclature de Genève, les amides, les amidoximes, les amidines, les imides et les nitriles seront dénommés comme les acides en ajoutant respectivement au nom de l'hydrocarbure correspondant les terminaisons amide, amidine, amidoxime, imide, nitrile, tandis que les halogénures seront nommés en combinant chlorure, etc. avec le nom du radical.

Exemples : $C^3H^7.COCl$ chlorure de butanoyle. $C^3H^7.CO.NH^2$ butanamide, etc.

En considérant le carboxyle comme substituant, on emploiera les terminaisons carbonamide, carbonamidine, carbonamidoxime, carbonimide, carbonitrile.

Exemples : C^3H^7COCl chlorure de propanecarbonyle. $C^3H^7CO.NH^2$ propanecarbonamide, etc.

33. La désinence *ine* est exclusivement réservée aux bases azotées. La nomenclature actuelle des mono-amines est conservée. Pour les polyamines, on énoncera le nom de l'hydrocarbure suivi des suffixes *di-*, *triamine*.

Pour les composés aliphatiques à azote pentavalent la désinence *ine* sera changée en *onium*. Pour les substances cycliques ayant l'azote pentavalent dans la chaîne fermée, la désinence *ine* sera changée en *inium*; pour celles avec la désinence *ole*, celle-ci sera changée en *olium*.

Exemples : pyridine, pyridinium; imidazole, imidazolium.

34. La nomenclature des dérivés de phosphore, arsenic, antimoine et bismuth, étant très complexe, sera considérée ultérieurement.

35. Les composés dérivant de l'hydroxylamine par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle seront considérés comme des dérivés alcoxylés, ceux dans lesquels un atome d'hydrogène du groupe NH^2 est remplacé, comme des alcoylhydroxylamines. Les oximes seront nommées en ajoutant le suffixe *oxime* au nom de l'aldéhyde, de la cétone ou de la quinone correspondante. Exemples : $C^2H^5.O.NH^2$ éthoxyamine; $C^2H^5.NHOH$ éthylhydroxylamine.

36. Le terme générique *urée* est conservé; on l'emploiera comme suffixe dans les dérivés alcoyliques et acides de l'urée.

Exemples : butylurée $C^4H^9.NH.CO.NH^2$; butyrylurée $C^3H^7.CO.NH.CO.NH^2$.

Le radical bivalent — HN.CO.NH — sera nommé *uréylène*.

37. Le nom générique *guanidine* est conservé.

38. Le nom *carbylamine* est conservé.

39. Les éthers isocyaniques, isothiocyaniques (RNCO, RNCS) seront nommés *isocyanates*, *isothiocyanates*.

40. Le nom de cyanate est réservé aux éthers véritables qui, par saponification, fournissent l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanates par celui de thiocyanates.

41. Dérivés nitrés : rien à changer à la nomenclature actuelle.

42. Dérivés azoïques : les dénominations *azo*, *azoxy* sont conservées.

43. *a.* Les composés de diazonium $R.N^2X$ sont nommés par addition du suffixe *diazonium* au nom de la substance mère (chlorure de benzènediazonium).

b. Les composés possédant la même formule brute avec N trivalent seront dénommés en remplaçant diazonium par diazo (benzène-diazo-hydroxyde).

c. Les substances du type $R.N^2.OMe$, seront dénommées *diazoates.*

d. Les composés dans lesquels les deux atomes d'azote sont liés à un seul atome de carbone seront désignés par le préfixe *diazo* (diazométhane, acide diazoacétique).

e. La dénomination *diazoamino* est conservée; toutefois, on peut aussi considérer ces corps comme dérivés du triazène.

f. Les dérivés des substances $H^2N.NH.NH.NH^2$; $NH : N.NH.NH^2$; $NH : N.NH.N : NH$ seront nommés *tétrazanes*, *tétrazènes*, *pentazdiènes*, etc.

44. Les hydrazines sont désignées par le nom des radicaux alcooliques dont elles dérivent, suivi du suffixe *hydrazine.* Dans le cas où le groupe amino des carbonamides est remplacé par le groupe hydrazino, on emploiera le suffixe *hydrazide.*

Les dérivés hydrazoïques sont considérés comme dérivés de l'hydrazine.

Exemples : $CH^3 — NH — NH^2$ méthylhydrazine;

$C^2H^5 — NH — NH — C^3H^7$ éthyl-1-propyl-2-hydrazine;

$C^3H^7 — CO — NH — NH^2$ butyrhydrazide ou propanecarbohydrazide.

45. Les hydrazones et les semicarbazones sont dénommées comme les oximes. La dénomination des osazones est conservée.

46. Le nom de quinone est conservé.

47. Les acides sulfoniques et sulfiniques seront désignés en ajoutant au nom de l'hydrocarbure les suffixes *sulfonique* et *sulfinique.*

Les acides analogues du sélénium et du tellure porteront les noms ac. alcane-sélénoniques et séléniniques; alcane-telluroniques et telluriniques.

48. Les composés organo-métalliques seront désignés par les noms des radicaux organiques liés au métal qu'ils contiennent, suivi du nom du métal.

Exemples : diméthylzinc, tétraéthylplomb, chlorure de méthylmagnésium.

Cependant, si le métal est lié d'une façon complexe, il peut être

considéré comme un substituant. Exemple : $ClHg.C^6H^4.CO^2H$, ac. chloromercuribenzoïque.

49. La nomenclature des dérivés cycliques ayant des chaînes latérales sera considérée ultérieurement.

50. Si cela semble nécessaire pour éviter des ambiguïtés, on mettra les noms de radicaux complexes entre parenthèses.

Exemples : (diméthylphényl) amine = $(CH^3)^2C^6H^3.NH^2$; phényldiméthylamine = $C^6H^5N(CH^3)^2$.

V. — Fonctions complexes.

51. Pour les composés à fonction complexe, c'est-à-dire pour les composés qui possèdent des fonctions diverses, on n'exprimera par la terminaison du nom qu'une seule espèce de fonction (fonction principale). Les autres fonctions seront désignées par des préfixes appropriés.

52. Pour la désignation des fonctions, les préfixes et suffixes suivants seront employés :

Fonction	Préfixe	Suffixe
Acide et dérivés	Carboxy	Carbonique (carboxylique), carbonyle, carbonamide, etc. ou oïque, oyle, etc.
Alcool	Hydroxy	Ol
Aldéhyde	Oxo, aldo (pour O : aldéhydique) ou formyle (pour CHO)	Al
Amine	Amino	Amine
Azote pentavalent	—	Onium, inium
Carbonitrile (nitrile)	Cyano	Carbonitrile ou nitrile
Cétone	Oxo ou céto	One
Dérivé azoïque	Azo	—
— azoxyque	Azoxy	—
— nitré	Nitro	—
— nitrosé	Nitroso	—
— sulfiné	Sulfino	Sulfinique
— sulfoné	Sulfo	Sulfonique
Ether-oxyde	Alcoxy	—
Halogénure	Halogéno	—
Hydrazine	Hydrazino	Hydrazine
Liaison double	—	Ene
— triple	—	Yne
Mercaptan	Mercapto	Thiol
Oxyde d'éthylène, etc.	Epoxy	—
Sulfones	Sulfonyl	—
Sulfoxydes	Sulfinyl	—
Sulfures	Alcoylthio	—
Urée	Uréido	Urée

53. Les noms des dérivés des corps hétérocycliques fondamentaux seront formés selon les règles précédentes.

VI. — Radicaux.

54. Les radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques saturés par enlèvement d'un atome d'hydrogène seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par la terminaison *yle*.

55. Les noms des radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques non saturés porteront la terminaison *ényle*, *ynyle*, *diényle*, etc., les positions des doubles ou triples liaisons étant indiquées par des chiffres ou lettres là où ce sera nécessaire.

56. Les radicaux bivalents ou trivalents dérivant des hydrocarbures saturés par enlèvement de 2 ou 3 atomes d'hydrogène d'un même atome de carbone seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par des terminaisons *ylidène* ou *ylidyne*. Pour ces radicaux dérivant des hydrocarbures non saturés, ces terminaisons seront ajoutées au nom de l'hydrocarbure. Les noms isopropylidène et méthène sont conservés.

57. Les noms des radicaux bivalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène à chacun des deux atomes de carbone terminaux de la chaîne seront éthylène, triméthylène, tétraméthylène, etc.

58. Les radicaux dérivant des acides par enlèvement de OH seront dénommés en transformant la terminaison carbonique ou carboxylique en carbonyle, ou -oïque en -oyle en employant la nomenclature genevoise.

59. Les radicaux univalents qui dérivent des hydrocarbures aromatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène du noyau seront en principe nommés en changeant la désinence *ène* en *yle*. Cependant, les radicaux C^6H^5 et $C^6H^5.CH^2$ continueront provisoirement à être nommés respectivement phényle et benzyle. D'autre part, certaines abréviations sanctionnées par l'usage sont autorisées, telle que *naphtyle* au lieu de *naphtalyle*.

60. Les radicaux univalents qui dérivent des composés hétérocycliques par enlèvement d'hydrogène du noyau seront nommés en changeant leur désinence en *yle*. Dans le cas où cela donnerait lieu à ambiguïté, on changera simplement l'*e* final en *yle*.

Exemples : pyridine, pyridyle ; indole, indolyle ; pyrroline, pyrrolinyle ; triazole, triazolyle : triaziue, triazinyle.

61. Les radicaux formés par enlèvement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne latérale d'un composé cyclique seront considérés comme des radicaux aliphatiques substitués.

62. En général, on ne donnera pas de noms spéciaux aux radicaux plurivalents dérivés de composés cycliques par enlèvement de plusieurs atomes d'hydrogène du noyau. On emploiera dans ce cas d espréfixes ou des suffixes.

Exemples : triaminobenzène ou benzènetriamine ; dihydroxypyrrole ou pyrrolediol.

63. L'ordre d'énonciation des préfixes ou des radicaux (ordre alphabétique ou ordre conventionnel) reste facultatif.

VII. — Numérotage.

64. Dans les composés aliphatiques, les atomes de carbone de la chaîne fondamentale seront numérotés d'une extrémité à l'autre en employant des chiffres arabes. En cas d'ambiguïté, les nombres les plus bas seront donnés : 1° à la fonction principale; 2° aux doubles liaisons; 3° aux triples liaisons; 4° aux atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes. L'expression « nombres les plus bas » signifie ceux qui comprennent le ou les plus bas nombres individuels. Ainsi 1, 3, 5 est moindre que 2, 4, 6; 1, 5, 5 moindre que 2, 6, 6; 1, 2, 5 moindre que 1, 4, 5; 1, 1, 3, 4 moindre que 1, 2, 2, 4.

65. Les positions dans une chaîne latérale seront désignées, en partant du point d'attache, par des chiffres ou par des lettres. Les chiffres ou lettres seront, avec le nom de la chaîne, entre parenthèses.

66. En cas d'ambiguïté dans le numérotage des atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes, l'ordre sera celui que l'on aura choisi pour les préfixes devant le nom du composé fondamental ou de la chaîne latérale dont ils sont substituants.

67. Les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc., seront employés devant les expressions simples (par exemple, diéthylbutane-triol) et les préfixes *bis*, *tris*, *tétrakis*, etc., devant les expressions compliquées.

Exemples : bis-(méthylamino)-propane : $CH^3.NH(CH^2)^3.NH.CH^3$; bis-(diméthylamino)-éthane : $(CH^3)^2N — CH^2 — CH^2 — N(CH^3)^2$.

Le préfixe *bi* ne sera employé que pour désigner le doublement d'un radical ou d'un composé, par exemple biphényle.

68. Un catalogue des systèmes cycliques avec leur numérotage, aussi bien selon le système existant que selon celui de M. Patterson, est en préparation par les soins du National Research Council des Etats-Unis et de l'American Chemical Society.

Afin d'éviter toute confusion, la Commission recommande de placer un schéma de numérotage au-dessus de chaque mémoire.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 JUIN 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire : M. René VANIER de SAINT AUNAY, présenté à la séance précédente.

Sont proposés pour être membres titulaires : M. Paulo E. de BERRÊDO CARNEIRO, Ingénieur-chimiste, docteur de l'Université de Paris, 23, rue Frederico Eyer Gavea, Rio de Janeiro, Brésil, présenté par MM. Gabriel BERTRAND et JAVILLIER;

M. Marcel EURIN, professeur au lycée Henri-Poincaré, 74, rue Jeanne-d'Arc, Nancy, présenté par MM. VAVON et PRÉVOST ;

MM. Henri HARTMANN, Ingénieur-chimiste I. C. N, 1, rue Grandville, Nancy et Jean SERRA, Ingénieur-chimiste I. C. N, 1, rue Grandville, Nancy, présentés par MM. GUNTZ et COURTOT.

M. le Dr Juliu VOICU, Maître de conférences à la Faculté des Sciences, Bucarest, Roumanie, présenté par MM. MINOVICI et MAXIM.

M. le PRÉSIDENT ouvre l'Assemblée générale pour l'élection d'un trésorier en remplacement de M. Detœuf, décédé. A l'unanimité, M. BOUCHONNET est élu trésorier.

M. le PRÉSIDENT souhaite la bienvenue à notre collègue, M. le professeur BRUNI, présent à la séance.

Etude des colloïdes moléculaires

M. le PRÉSIDENT donne ensuite la parole à M. le Professeur H. STAUDINGER qui, dans une conférence très applaudie, expose ses travaux sur les colloïdes moléculaires.

SÉANCE DU 26 JUIN 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Paulo E. de BERRÊDO CARNEIRO, M. EURIN, H. HARTMANN, J. SERRA et le Dr Juliu VOICU.

Un pli cacheté, n° 556, a été déposé le 16 juin 1931 par MM. André Meyer et Robert Vittenet.

La Société a reçu les livres suivants :

Jac. Berzélius, Levnadsteckning av H. G. Söderbaum, Uppsala, 1931, Almquist et Wiksells Boktryckeri. A. B., publié par la Kungl. svendska Vetenskapsakademien.

Das periodische System in neuer anordnung, von Dr DARWIN O. LYON, Leipzig et Vienne, Franz Deuticke, 1931.

Elektrotechnische Isoliermaterialien, von Dr Hans STÄGER, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H., Stuttgart, 1931.

Flüssige Kristalle und Lebewesen, von Reinhard BRAUNS, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1931.

Contribution à l'étude de l'action chimique de l'étincelle électrique sur les gaz sous faible pression; Henri LEFEBVRE, thèse, Lille, 1931.

Recherches sur les émulsions photographiques.

M. CALZAVARA fait une communication très intéressante sur les émulsions photographiques.

Action anormale du bisulfite de sodium sur certains dérivés de l'acide β-oxynaphtoïque.

Recherches sur les combinaisons bisulfitiques naphtaléniques.

MM. R. LANTZ et G. MINGASSON ont constaté qu'en faisant agir à froid le bisulfite de sodium sur l'acide nitroso β-oxynaphtoïque, on obtient le dérivé bisulfitique du nitroso β-naphtol et que le groupe carboxyle est éliminé à l'état d'acide carbonique. Une réaction analogue se produit par l'action du bisulfite de sodium sur le colorant obtenu par copulation de l'aniline diazotée sur l'acide β-oxynaphtoïque.

Les auteurs signaient qu'il existe dans la littérature chimique quelques exemples d'élimination par le bisulfite des groupes substituant la position 3 du β-naphtol.

Ce phénomène ne semble pas explicable avec les formules actuelles données pour ces dérivés bisulfitiques.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 17 AVRIL 1931.

Présidence de M. G. CHAUDRON, *Vice-Président.*

Mécanisme de corrosion du fer par la rouille.

MM. A. GIRARD et G. CHAUDRON communiquent les résultats d'une étude au moyen de l'analyse thermomagnétique sur la corrosion du fer par la rouille.

Comme ils l'ont montré, la rouille profonde est constituée par de l'oxyde de fer monohydraté, Fe^2O^3. H^2O appelé lépidocrocite, mélangé à une petite quantité de magnétite. Dans certaines conditions, l'oxyde peut être de la gœthite.

La corrosion du fer par la rouille se fait en deux temps :

1° L'oxyde de fer est réduit par le fer et donne une variété de magnétite hydratée instable;

2° Celle-ci s'oxyde en donnant de la lépidocrocite qui, à son tour, agit sur le fer et la corrosion se poursuit.

Au contraire, la magnétite vieillie est stable, ne s'oxyde plus et forme une couche protectrice.

Sur la protection du fer par polarisation cathodique.

MM. E. HERZOG et G. CHAUDRON ont déjà signalé dans de récentes communications * que le fer peut être protégé par des sels de magnésium, de manganèse, de zinc, de nickel, de chrome.

Les auteurs étudient ces effets de protection au moyen des piles Evans. Les diagrammes potentiel-temps et débit-temps permettent de suivre le mécanisme de ce phénomène. La pile ne fonctionne pas normalement en présence des sels de zinc, de manganèse, magnésium, nickel, plomb, chrome; le potentiel décroît après un certain temps de débit de la pile.

Il se forme des dépôts visibles à la cathode qui peuvent retarder de quelques heures la formation de la pile, même en l'absence des sels solubles de ces métaux (tout en ayant une anode active). Après des temps variables, les dépôts deviennent de moins en moins efficaces et les piles se reforment, mais n'atteignent plus des voltages aussi élevés. Cette polarisation cathodique des piles Evans est analogue à celle des piles galvaniques, par exemple de la pile zinc-cuivre.

On retrouve les mêmes effets de protection en faisant au métal des additions convenables en faible quantité. On obtient ainsi les métaux et alliages autoprotégés dont les auteurs poursuivent l'étude.

* Bulletin bimensuel de la Société Chimique de France, séances du 12 décembre 1930 et du 27 février 1931, et *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 837.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 78. — Une nouvelle série d'ammines de la classe des mercuri-iodures; par M. E. VOJATSAKIS.

(10.1.1931.)

Spacu et ses collaborateurs ont publié en 1927 et 1928 une série de travaux (1) sur des iodures complexes amminés.

Dernièrement, ils ont fait une étude de complexes hétérogènes (2) parmi lesquels certains appartiennent à la classe des mercuri-iodures. Le cation complexe contenait de l'éthylène-diamine et un métal bivalent : zinc, cuivre, cadmium, nickel ou cobalt.

Le présent travail concerne les sels amminés correspondants que nous avons pu obtenir entièrement cristallisés après de longs et sérieux essais.

Le mode opératoire que nous avons suivi nous a été suggéré par l'observation suivante que les précipités amorphes ou partiellement cristallisés, obtenus par addition d'un solution aqueuse d'iodomercurate de potassium à une solution ammoniacale des chlorures des métaux considérés, sont solubles, principalement à chaud dans un léger excès d'ammoniaque, et se déposent ensuite sous forme de beaux cristaux lors d'un refroidissement lent de la solution. Nous avons alors recherché les concentrations optima des deux solutions pour que celles-ci restent limpides quand on les mélange à 70° et fournissent par refroidissement des cristaux bien formés et de composition constante.

Choix des dilutions convenables. — A cet effet diverses solutions ammoniacales des chlorures des métaux considérés (Zn, Ni, Co, Cd, Cu, Ag) ont été préparées, chauffées au bain-marie à 80° environ puis mélangées à volumes égaux (10$^{cm^3}$) avec des solutions d'iodomercurate de potassium portées également à 80°.

En ce qui concerne le sel de zinc les meilleurs résultats, et notamment une limpidité parfaite à 70°, ont été obtenus avec les solutions suivantes :

Solution I* : 10 gr. de I^2Hg et 7^{gr},5 de IK dans 100 cm³.

Solution II : 10 gr. de Cl^2Zn et 61 cm³ d'ammoniaque à 24° B^e dans 100 cm³ de solution, correspondant ainsi à l'équation : $Cl^2Zn + 6NH^3 \rightarrow Cl^2[Zn(NH^3)^6]$.

Il est à noter que le chauffage du mélange ne doit pas être trop prolongé car les cristaux obtenus seraient plus jaunes, probablement par suite d'une décomposition partielle de l'anion iodomercurique.

(1) G. Spacu et Voicu, *Chem. Zentralbl.*, 1927, p. 2170 et 1928, p. 1146.
(2) G. Spacu et G. Suciu, *d°.* 1930, p. 535.
* Cette dernière composition correspond à celle indiquée par François.

De même si la réaction est faite en présence d'un fort excès d'ammoniaque, on obtient des aiguilles blanches de mercuri-iodure d'ammonium qui souillent les autres cristaux et qu'il est facile de déceler par suite de leur décomposition à l'air libre avec formation d'iodure mercurique rouge.

Préparation du mercuri-iodure de zinc-ammine.

100 cm^3 des solutions (I) et (II) étaient chauffés séparément à 70°, puis la solution de mercuri-iodure de potassium était versée dans la solution ammoniacale de chlorure de zinc; on ajoutait alors $0^{gr},50$ de sulfite de sodium et laissait refroidir pendant 24 heures.

L'addition de sulfite est indispensable pour éviter que le liquide, riche en acide iodhydrique, et les cristaux ne soient souillés par de l'iode libre qui les coloreraient tous deux en brun.

Il est de plus nécessaire pour obtenir de beaux cristaux de maintenir la solution immobile et de laisser la température s'abaisser lentement, ce qui est commodément réalisé au moyen de thermostat ou encore à l'aide d'une grande masse d'eau portée primitivement à 80°.

En observant ces conditions on obtient de beaux cristaux biréfringents, légèrement colorés en jaune soufre, visibles à l'œil nu et affectant la forme de prismes ou de pyramides.

Les cristaux ainsi obtenus sont essorés à la trompe sur entonnoir de Witt, puis pressés entre deux papiers filtre et finalement placés dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Après quelques jours les cristaux sont complètement desséchés et l'on ne perçoit plus l'odeur d'ammoniac.

On ne peut laver les cristaux avec de l'eau ou de l'ammoniaque qui les altèrent.

La présence de mercuri-iodure d'ammonium est facile à déceler; celui-ci se décomposant avec formation d'iodure mercurique par essorage prolongé.

Le rendement est de 10 gr. de sel par 100 cm^3 de chacune des 2 solutions.

Propriétés. — Les cristaux obtenus sont d'une grande netteté, mais perdent leur forme cristalline par addition d'eau. Ils sont décomposés par les acides; cette décomposition s'effectue avec formation d'iodure mercurique dans le cas des acides concentrés, mais il n'en est pas de même avec les acides dilués et notamment avec l'acide chlorhydrique dilué. Cette dernière propriété est mise à profit dans l'analyse du produit.

Par dessiccation à froid dans l'air sec, les cristaux restent brillants et inaltérés. Les cristaux supportent de même, sans altération, un chauffage à 100-140° dans l'air sec.

Analyse. — L'analyse des cristaux desséchés a été effectuée comme suit : 2 gr. de sel étaient pesés, puis traités par de l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1). Le zinc était dosé sous forme de phosphate $PO^4Zn(NH^4)$, puis le sulfure de mercure était précipité dans le filtrat.

Le titrage de l'iode était opéré sur une autre prise d'essai ($0^{gr},2$)

par addition de quelques gouttes d'une solution de nitrite de sodium à la solution chlorhydrique (1 : 1) des cristaux, épuisement de l'iode au sulfure de carbone et titrage à l'hyposulfite de sodium dans la couche sulfocarbonée.

Les chiffres trouvés correspondent à la formule $HgI^4[Zn(NH^3)^6]$: Zn 0/0, trouvé : 7,75 : calc. 7,7. — Hg 0/0, trouvé : 22.64 ; calc. 22,1. — I 0/0, trouvé : 58,1 ; calc. 57,96.

Les autres métaux étudiés par cette méthode sont le cadmium, l'argent, le nickel et le cobalt.

Il faut noter l'importance du mode de préparation et de dessiccation sur la composition des cristaux obtenus.

(Laboratoire de chimie générale de l'Université de Salonique, M. le Professeur T. Karantassis.)

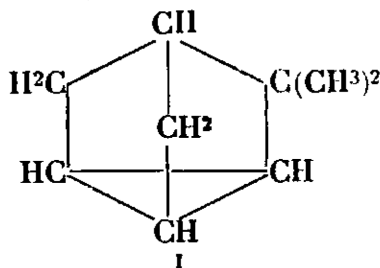
N° 79. — Sur la configuration stéréochimique de l'apocyclène et d'autres hydrocarbures tricycliques simples; par S. NAMETKINE et Mlle L. BOGATCHEFF.

(6.3.1931.)

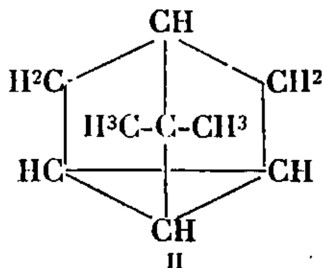
L'apocyclène peut être obtenu comme un des produits de déshydratation du camphénylol (1) ou de l'hydrazone de la camphénylone, sous l'action de l'oxyde jaune de mercure selon le procédé de Meerwein (2).

Ces deux méthodes conduisent à une même formule structurale de cet hydrocarbure tricyclique.

On peut obtenir, par simple permutation dans cette formule, une autre formule structurale, qui permet de voir les relations génétiques de cet hydrocarbure avec une autre cétone bicyclique : l'apocamphre.



I



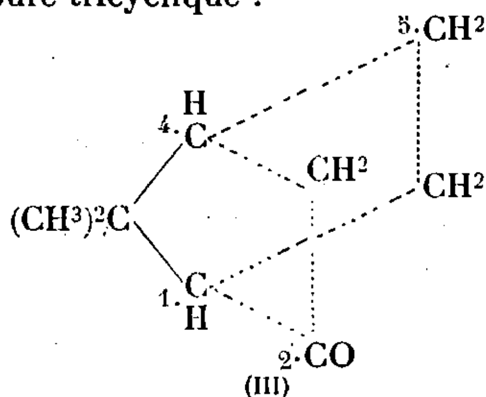
II

Mais, identiques au point de vue structural, ces deux formules peuvent différer au point de vue stéréochimique. La stéréochimie classique admet que les systèmes bicycliques, comme ceux de l'apocamphre, de la camphénylone et d'autres, présentent la disposition suivante : supposons que les atomes de carbone formant le pont dans l'apocamphre (c'est-à-dire 1, 4, 7) se trouvent dans le plan du dessin, les quatre autres qui constituent ce système bicyclique, sont sur deux plans inclinés par rapport au précédent.

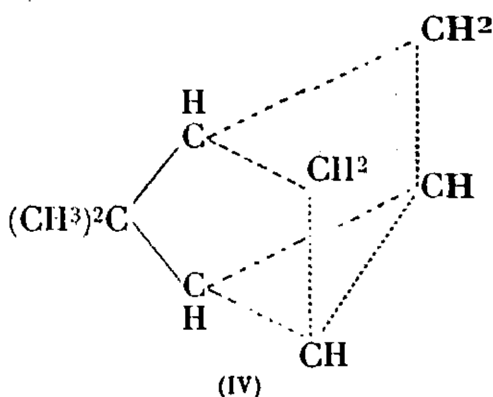
Pour une telle structure l'angle de ces deux plans (c'est-à-dire entre C_1, C_2, C_4 et C_1, C_4, C_5) est très voisin de 109°28′, angle que

(1) Komppa, Roschier, *Lieb. Ann.*, 1922, t. 429, p. 175.
(2) Nametkine, Z. Alexandroff, *Lieb. Ann.*, 1928, t. 467, p. 191.

forment normalement les directions des valences de carbone dans l'espace. En admettant que cet angle ne change pas considérablement par son passage dans un système tricyclique, on peut aisément construire pour l'apocyclène deux modèles stéréochimiques qui correspondent aux deux formules structurales de cet hydrocarbure tricyclique :



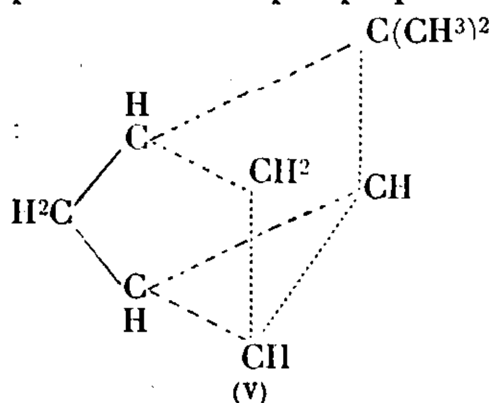
(III)



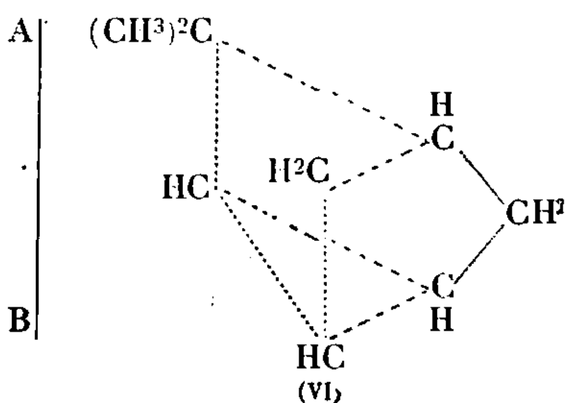
(IV)

L'un de ces modèles (IV) correspond à l'apocyclène de l'apocamphre c'est-à-dire à la formule II. On remarque que ce modèle coïncide avec son image dans un miroir plan, par conséquent doit correspondre à une modification inactive de l'apocyclène.

L'autre modèle (V), qui correspond à l'apocyclène de la camphénylone (formule I) se comporte tout à fait différemment. Il ne coïncide pas avec son image dans un miroir (A B), et doit donc correspondre à un corps optiquement actif :



(V)



(VI)

La possibilité d'existence d'une isomérie optique dans la série des hydrocarbures tricycliques simples, est un premier résultat dû à des considérations stéréochimiques. Sur l'apocyclène comme exemple, nous avons étudié soigneusement cette question.

Pour obtenir la camphénylone optiquement active, qui est notre point de départ pour la préparation de l'apocyclène, nous avons employé l'huile d'*Abies sibirica*. Cette huile, comme l'a montré pour la première fois Goloubeff (3), contient du *l*-camphène, très actif. Pour obtenir ce corps il est commode de procéder ainsi.

La portion de « tête » de la distillation de l'hydrocarbure de cette huile, dont la température d'ébullition est 170°, est fractionnée. On sépare la fraction 159-161°.

En ajoutant à cette partie de la neige carbonique, on abaisse la

(3) *J. Russ. phys. ch. Soc.*, 1888, t. **20**, p. 585; 1909, t. **41**, p. 1004.

température jusqu'à — 25° à — 30°. On obtient la cristallisation du camphène et la masse prend une consistance mi-pâteuse, mi-liquide.

Les cristaux de camphène sont essorés sur un entonnoir de Buchner (il faut ajouter un peu de neige carbonique pour maintenir une basse température).

On refroidit la masse obtenue par filtration, à — 10° puis à 0° et enfin on sépare par cristallisation le camphène brut de l'alcool.

Avec 670 gr. de la fraction caractérisée par la température 159-161°, nous avons obtenu 31 gr. de camphène, qui après recristallisation, a été transformé en camphénylone selon la méthode Komppa et Hinticka (4).

La cétone chauffée avec l'hydrate d'hydrazine (parties égales) passe par le stade « semicarbazone » et est transformée en hydrazone. Celle-ci donne l'apocyclène par l'action de l'oxyde de mercure dans l'alcool, à froid, puis au bain-marie.

Les caractéristiques de ces corps sont les suivantes : *Camphène* : $C^{10}H^{16}$. F. = 39-40°; rotation en solution alcoolique : $\alpha = 2°,08$; concentration $c = 2,93$; $d_4^{20} = 0,8064$; $[\alpha]_D = -88°,44$. *Camphénylone* : $C^9H^{14}O$. $Eb_{754} = 192\text{-}193°$; semicarbazone F. 217-218°. Rotation en solution alcoolique : $\alpha = -0°,55$; concentration $c = 1,316$ 0/0; $d_4^{20} = 0,807$; $[\alpha]_D = -51°,78$. *Hydrazone de la camphénylone :* $C^9H^4 : N.NH^2$. $Eb_{21} = 123\text{-}124°$. Rotation en solution alcoolique : $\alpha = -7°,90$; concentration 5,49 ; $d_4^{20} = 0,809$; $[\alpha]_D = -177°,9$. *Apocyclène :* C^9H^{14}. $Eb_{768} = 136°,5\text{-}137°$. F. = 39-40°. Rotation en solution alcoolique : $[\alpha]_D = \pm 0$.

Nous avons ainsi obtenu à partir d'une camphénylone optiquement active un apocyclène optiquement inactif.

La disparition de cette activité optique peut être due, ou à la racémisation, ou à la perte d'asymétrie de la molécule.

Etudions séparément ces deux hypothèses.

Il est tout à fait évident que le passage de la camphénylone à l'apocyclène se fait dans des conditions qui excluent toute possibilité de racémisation sous l'action d'agents externes.

Il est possible tout de même que la racémisation soit, dans ce cas, causée par les rapports purement stéréochimiques.

Supposons que tous les atomes de carbone composant le système bicyclique de la camphénylone se trouvent dans un même plan (par exemple celui du miroir AB, figures V et VI).

La possibilité d'une modification stéréo-isomérique de l'apocyclène, est également probable dans un sens ou dans l'autre, ce qui permet d'admettre que le produit de la réaction peut être un apocyclène racémique optiquement inactif.

Mais cette hypothèse est impossible à admettre. De plus elle n'est pas conforme à la construction tétraèdrique du système initial bicyclique.

Il est donc certain que la disparition de l'activité optique n'est pas due à la racémisation. On doit donc admettre que la cause de ce phénomène, qui se produit pendant le passage de la camphénylone à l'apocyclène, réside dans la disparition de l'asymétrie de la molécule, c'est-à-dire dans l'apparition d'un plan de symétrie.

(4) *Lieb. Ann.*, 1912, t. 387, p. 293.

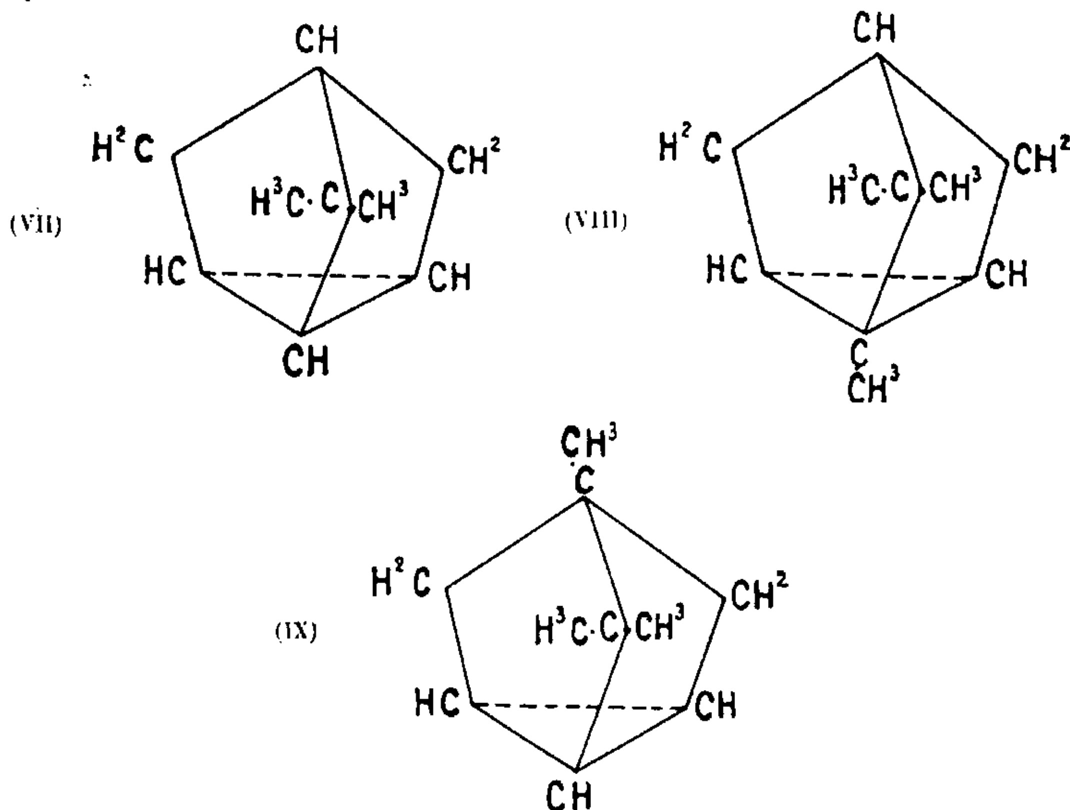
Cette conclusion fait donc adopter les très importantes rectifications suivantes aux formules stéréochimiques de l'apocyclène.

Pour que le modèle de l'apocyclène soit symétriquement construit, il faut d'abord que le corps tricyclique qui entre dans sa composition forme un triangle équilatéral, comme dans le cas du cyclopropane, le plus simple des hydrocarbures acycliques.

Sur la perpendiculaire élevée au plan du triangle en son centre, se trouve un atome de carbone (C_1) commun aux trois cycles du système.

Sur cette perpendiculaire les 3 plans se coupent sous des angles égaux (120°). Dans ces plans sont symétriquement disposés les trois autres atomes de carbone formant le système tricyclique.

Nous obtenons donc le modèle stéréochimique suivant de l'apocyclène (VII) :



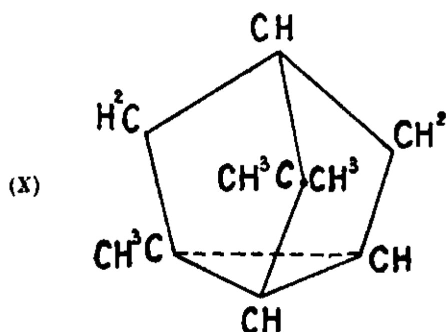
Ce modèle coïncide avec son image, et correspond par conséquent à l'apocyclène inactif, le seul possible d'ailleurs comme nous l'avons démontré expérimentalement.

Des modèles analogues sont obtenus pour deux autres hydrocarbures tricycliques optiquement inactifs : le tricyclène (VIII) et l'isocyclène (IX).

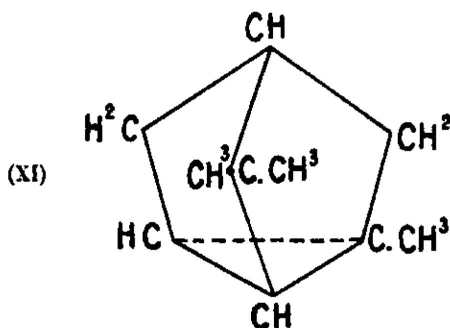
Pour le *fenchocyclène* (cyclofenchène), on a un modèle (X) qui ne coïncide pas avec son image dans un miroir plan, ce qui est confirmé par ses propriétés optiques (5) :

(5) Voir : O. Aschan, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **387**, p. 34; S. Nametkine et A. Selivanoff, *J. prak. Chem.*, 1923, t. **106**, p. 28; S. Nametkine et L. Brussoff, *J. prak. Chem.*, 1926, t. **112**, p. 170. Pour ce dernier hydro carbure nous avons trouvé $|\alpha| = + 1°,22$.

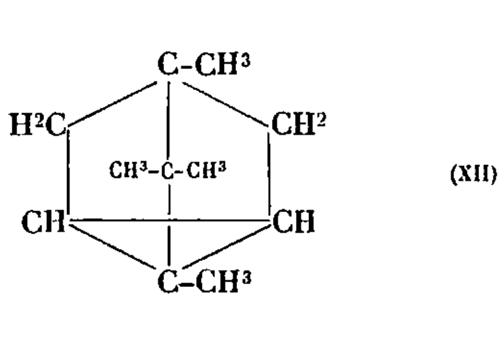
(X)



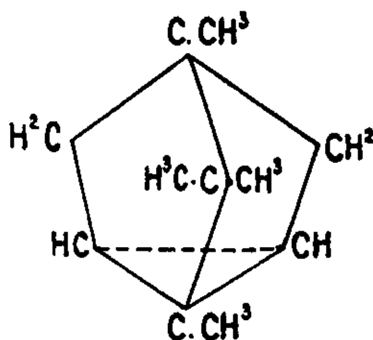
(XI)



Enfin le dernier hydrocarbure tricyclique décrit, le méthyl-cyclène, dont la structure symétrique découle de la nouvelle formule structurale du 4-méthyl-camphre établie par notre laboratoire (6), est aussi optiquement inactif.



(XII)



Les exemples cités épuisent tout le matériel expérimental qui se rapporte aux simples hydrocarbures tricycliques.

Comme on peut le voir les propriétés optiques de ces corps correspondent pleinement à leurs modèles tétraédriques.

Ceci ne peut que servir à l'illustration d'une application des constructions dans l'espace, introduite par Van't Hoff, dans la stéréochimie classique dont les bases ont été établies, il y a plus de cinquante ans, par le génie des Le Bel et des Van't Hoff.

(Laboratoire de Chimie de l'Université 2 de Moscou.)

N° 80. — Sur la décomposition du dichloro-iodure de phényle. (IV). Action du dichloro-iodure de phényle solide sur l'iodure de méthyl-magnésium; par MM. Enrique V. ZAPPI et Helvecio DEGIORGI.

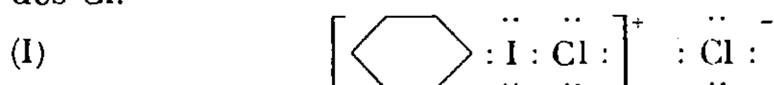
(1.5.1931.)

Dans le premier mémoire de cette série, en nous basant sur la théorie électronique de la valence, nous avons proposé avec M. Deulofeu (1) une formule de constitution du dichloro-iodure de

(6) Voir : S. Nametkine et L. Brussoff, *Ber.*, 1924, t. **57**, p. 1258; *Lieb. Ann.* 1927, t. **459**, p. 144.

(1) Zappi et Deulofeu, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 848; voir partie II, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **47**, p. 612; partie III, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 1930, t. **18**, p. 124.

phényle (1) qui fait prévoir une réactivité distincte de chacun des Cl.

(I) 

En cherchant à établir expérimentalement la réalité de cette différence, nous pensâmes que l'étude de l'action du dichloroiodure de phényle sur les dérivés organo-métalliques serait capable de donner des conclusions intéressantes parce qu'en parcourant la littérature on peut observer une disparité de résultats qui semble favorable à notre hypothèse.

C'est ainsi que Willgerodt trouva (2) que la réaction du dichloro-IPh avec les composés organo-mercuriques, aromatiques ou aliphatiques, permet d'arriver à des corps distincts, les premiers formant du chlorure de diphényl-iodonium en grande quantité tandis que les derniers donnent un chlorure aliphatique, chlorure d'éthyle dans le cas étudié. Suivant M. Lachman (3) le zinc-éthyle réagit sur le dichloro-IPh en formant un composé d'addition que l'eau décompose avec dégagement de chlorure d'éthyle (II) sans formation intermédiaire de dérivé d'éthyl-iodonium :



$$\text{(II)} \qquad Zn(C^2H^5)^2 + C^6H^5ICl^2 = C^2H^5Cl + ClZnC^2H^5$$

L'action des composés organo-magnésiens a été, presque en même temps, étudiée par MM. Arreguine et Garcia et par M. Hepworth.

Les premiers tentèrent (4) sans résultats d'ailleurs, la préparation de composés alcoylés et arylés de l'iode trivalent, et leurs conclusions se rapprochent de celles de Hepworth.

Celui-ci établit (5) que les iodures de méthyl- ou d'éthyl-magnésium réagissent énergiquement sur le dichloro-IPh, avec dégagement de gaz éthane ou butane, respectivement, suivant l'équation (III):



$$\text{(III)} \qquad C^6H^5ICl^2 + 2CH^3MgI = C^6H^5I + 2ClMgI + C^2H^6$$

L'excès de Mg donne lieu à la formation extemporauée d'autres dérivés organo-magnésiens qui compliquent la réaction et conduisent finalement à la production de benzène, toluène et diphényle.

Cette conduite variable du dichloro-IPh avec les divers composés organo-métalliques essayés semble confirmer ce que nous avons dit, avec M. Deulofeu (1), que : « dans bien des circonstances le Cl du dichloro-IPh se comporte comme s'il avait des aptitudes de réaction égales, mais dans quelques cas on peut noter une différence ».

En effet, dans la formation de gaz éthane ou butane, selon (III), les deux Cl réagissent d'emblée sur les deux molécules d'organomagnésien, tandis que dans la réaction (II) et plus encore dans

(2) Willgerodt, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 56, et 1898, t. **31**, p. 915.

(3) Lachman, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 887.

(4) Arreguine et Garcia, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 1921, t. **9**, p. 121.

(5) Hepworth, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1244.

celles de Willgerodt, le Cl se partage en formant du chlorure d'éthyle et un chlorure organo-métallique.

Nous avons donc considéré que l'étude quantitative de la formation d'éthane suivant l'équation (III) pouvait nous donner des conclusions intéressantes sur la polarité variable des deux atomes de chlore du dichloro-iodure de phényle et telle est la raison de ce mémoire.

Partie expérimentale.

Notre but a été de mesurer le dégagement de gaz éthane qui se produit lorsque le dichloro-IPh réagit sur l'iodure de méthyl-magnésium suivant l'équation (III) pour évaluer ainsi l'intensité de cette réaction.

Les premiers essais nous ayant montré qu'il y a de grandes différences dans la manière de réagir du dichloro-IPh sur les dérivés organo-magnésiens, soit qu'il réagisse à l'état solide ou bien, dissous dans des dissolvants appropriés, nous nous sommes bornés à décrire dans ce mémoire ce qui a lieu seulement dans le premier cas.

Le dispositif que nous avons employé pour produire la réaction ainsi que pour recueillir et mesurer le gaz qui se dégage, a été celui employé par Zerewitinov ou par Sudborough pour le dosage de l'hydrogène actif dans les composés organiques (6).

Les réactifs ont été préparés en suivant les indications des auteurs. Pour plus de détails on peut consulter notre publication (7) sur le sujet où nous avons aussi déterminé l'influence de la turbidité des solutions sur leur sensibilité.

Généralement nous avons employé la solution préparée selon Sudborough, parce qu'elle est plus fluide que celle de Zerewitinov, mais dans chaque cas nous avons indiqué le réactif mis en usage en donnant aussi sa concentration molaire par litre.

Le dichloro-IPh étant une substance pas très stable, on en préparait de petites quantités chaque fois, en suivant Willgerodt (8), et avant de l'employer on en déterminait son 0/0 de Cl actif, tous les calculs étant rapportés à du dichloro-IPh à 100 0/0.

Pour mesurer le volume de gaz éthane dégagé par la réaction (III) nous commencions par remplacer l'air de l'appareil par de l'azote pur et sec; après, la quantité pesée de dichloro-IPh était placée sur le fond de la chambre à réaction A (voyez les figures dans Sudborough ou dans Houben) tandis que la solution organo-magnésienne était versée dans l'ampoule C, tout en maintenant le courant d'azote. L'appareil était fermé, porté aux pression et température du laboratoire, et la réaction provoquée par mélange des substances.

(6) Zerewitinov, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2023 et 1908, t. **41**, p. 2233. Voyez une description de la méthode dans Sudborough and James, *Practical Organic Chemistry*, Blackie et Son, Ltd, Glasgow et Bombay, 1920, p. 175; ou dans Houben, *Die Methoden der Organischen Chemie*, zweite Auflage, Georg Thieme, Leipzig, 1923, t. **3**, p. 32 et aussi dans la traduction française, t. **3**, p. 518.

(7) Zappi et Degiorgi, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 1930, t. **18**, p. 214.

(8) Willgerodt, *J. f. prakt. Ch.*, 1886, t. **33**, p. 155.

La réaction finie, après avoir bien agité, le tout était porté de nouveau à la température du laboratoire et on notait le volume de gaz dégagé.

Ce volume corrigé à 0° et 760 mm. se comparaît à celui qui devrait résulter théoriquement de l'équation (III). Ces deux chiffres sont ceux qui figurent dans les dernières colonnes du tableau (IV) où sont présentés les résultats de quelques-unes des nombreuses expériences que nous avons réalisées.

Etude des produits formés dans la réaction. — Les phénomènes qui s'observent lorsqu'on mélange du dichloro-iodure de phényle avec les solutions organo-magnésiennes ne sont pas toujours les mêmes.

Quelquefois le dichloro-IPh tombe au fond du liquide et y reste là sans changer d'aspect; après quelques minutes il finit par prendre une couleur grisâtre en manifestant une légère élévation de température avec ou sans dégagement gazeux.

D'autres fois la réaction éclate énergiquement sitôt les corps mélangés, avec notable élévation de la température, production de fumées brunes, d'aspect iodé, et dégagement gazeux.

Si l'on chauffe il y a réaction presque toujours.

Le gaz qui se dégage dans ces réactions n'est pas pur : il est constitué par un mélange de plusieurs gaz, car on peut voir qu'ils sont partiellement solubles dans l'éther amylique employé comme dissolvant. Ces gaz ou vapeurs solubles ne peuvent être que de l'iodure ou du chlorure de méthyle, l'éthane seul étant insoluble dans ces milieux.

Le mélange gazeux est combustible, mais ne s'enflamme que dans peu d'occasions, sans doute à cause de la grande quantité d'azote présent Lorsqu'on le brûle il donne à la flamme une couleur verte, et forme du CO^2, de l'eau et des vapeurs d'iode.

Les réactions effectuées ont permis de vérifier la présence de l'iodure de méthyle et probablement aussi de petites quantités de chlorure de méthyle dont les réactions restent masquées par l'excès considérable du premier.

Dans ces conditions, le reste gazeux hydrocarboné et insoluble dans l'éther amylique ne peut être que de l'éthane.

Le rendement gazeux de 35 opérations effectuées (à $0^{mol},001$ de dichloro-IPh) n'arrive en moyenne qu'à 28 0/0 de l'équation (III).

Les résidus liquides de ces 35 opérations donnèrent par fractionnement $3^{gr},5$ d'iodure de méthyle (Eb. = 40-45°) et 6 gr. d'iodobenzène, identifié par sa transformation en dichloro-IPh, sans avoir pu observer la formation de benzène, toluène ou diphényle.

Discussion des résultats. — La première conséquence qui découle des chiffres apportés dans la partie expérimentale, c'est que la réaction (III) n'est pas quantitative : elle n'est subie que par 28 0/0 du dichloro-IPh mis en réaction.

Bien plus importante est la formation de l'iodure de méthyle, suivant la réaction (V) :



(V) $$C^6H^5ICl^2 + CH^3MgI = C^6H^5I + Cl^2Mg + CH^3I$$

Les 35 opérations effectuées à $0^{mol},001$ de dichloro-IPh devaient

donner selon cette équation 0^mol,035 de CH^3I, soit 4^gr,95. La quantité récupérée a été de 3^gr,5 ce qui représente 70,7 0/0 de la théorie.

Les réactions III et V ont donné ensemble 98,7 0/0 ce qui montre qu'elles sont les plus importantes qui prennent naissance dans l'action du dichloro-IPh solide sur les solutions d'iodure de méthyl-magnésium.

En regardant séparément les chiffres du tableau IV, nous pourrons constater que la réaction III donne des dégagements gazeux très variables et même dans quelques cas, absolument nuls.

La 1re colonne porte le n° de chaque expérience.

La 2me indique le 0/0 de chlore actif contenu dans le dichloro-IPh employé, qui théoriquement doit être de 25,8 0/0.

Les colonnes 3 et 4 donnent avec beaucoup d'approximation les mol. de substances qui réagissent : dichloro-IPh et iodure de méthyl-magnésium.

0^mol,001 de dichloro-iodure de phényle à 100 0/0 = 0^gr,275.

0^mol,004 de MeMgI sont contenus dans 5^cm3,6 de solution de Sudborough.

Dans la colonne 5 est indiqué le volume de gaz éthane dégagé, réduit à 0° et 760 mm., dont le rapport au volume théorique est donné dans la dernière colonne.

Nous avons tâché d'établir quelles sont les causes de ces variations apparemment si capricieuses et nous sommes arrivés à des constatations quelque peu inattendues, eu égard à la grande réactivité que supposent les substances mises en présence.

Tout d'abord, le dégagement gazeux ne paraît pas dépendre de la pureté du dichloro-IPh employé. Le même composé pur à 100 0/0 ne donne pas lieu à la formation de gaz dans certains cas, tandis que dans d'autres il en dégage abondamment (voyez le Tableau IV).

Nous pouvons aussi constater que parmi les dichloro-IPh légèrement décomposés et donnant des vapeurs de ClH, quelques-uns ne réagissent pas, tandis que les autres réagissent vivement (expériences n°s 12, 13, 23 et 26).

Dans quelques cas nous avons établi que ce sont les quantités absolues des substances employées qui déterminent une variation dans le volume de gaz dégagé.

Les expériences n°s 6, 11 et 15 nous montrent qu'il n'est pas indifférent ou de faire réagir 0^gr,275 ou 0^gr,55 ou 1^gr,1 de dichloro-IPh avec 1^cm3,4; 2,8 ou 5,6 de solution organo-magnésienne et malgré que la relation soit toujours de mol. à mol. le dégagement gazeux augmente de 0 à 23,6 0/0.

Nous pensons que cet accroissement du volume de gaz formé provient de la plus grande quantité de chaleur qui est dégagée quand les quantités des substances qui réagissent sont plus grandes, ce qui est d'accord avec nos expériences et favorise la formation des gaz.

Il y a aussi deux autres anomalies qui peuvent trouver une explication dans la même cause. La première c'est que des petites quantités de dichloro-IPh ne réagissent pas sur un excès de solution

TABLEAU IV.

Nº	Cl 0/0	Molécules de		C^2H^6 dégagé		Observations
		$C^6H^5ICl^2$	MeMgI	cm³	0/0	
1	25,2	0,00025	G 0,005	0	0	(G.). — Réactif d'après Grignard dans éther.
2	25,2	0,00025	G 0,005	0	0	
3	25,2	0,00075	Z 0,004	2,5	14,9	(Z). — Réactif d'après Zerewitinov dans l'ammoniaque.
4	25,2	0,0005	Z 0,004	0	0	
5	25,2	0,0005	Z 0,004	0	0	
6	22,4	0,001	S 0,001	0	0	(S). — Réactif d'après Sudborough dans l'ammoniaque.
7	22,4	0,001	S 0,002	3,1	15,9	
8	22,4	0,001	S 0,003	1,4	7,2	
9	22,4	0,001	S 0,004	3,8	19,5	
10	22,4	0,001	S 0,006	0	0	
11	25,8	0,001	S 0,004	0	0	
12	25,8	0,001	S 0,004	0	0	Le même dichl.-iod. du nº 11 exposé 10 min. au soleil est légèrement décomposé et dégage des vapeurs de ClH.
13	25,8	0,001	S 0,004	0	0	
14	25,8	0,002	S 0,002	4,8	10,7	
15	25,8	0,004	S 0,004	20,4	23,6	
16	17,3	0,001	S 0,004	4,6	32,7	
17	24,2	0,001	S 0,004	7,4	35,2	Dichl.-iod. dispersé.
18	24,2	0,001	S 0,004	12,7	60,5	— aggloméré.
19	24,2	0,001	S 0,004	8,0	38,1	— dispersé.
20	24,2	0,001	S 0,004	13,2	62,8	— aggloméré.
21	24,2	0,001	S 0,004	15,8	75,2	— comprimé.
22	24,2	0,001	S 0,004	12,0	57,2	
23	20,1	0,001	S 0,004	11,3	67,2	Dichloro-iodure du nº 22 exp. une 1/2 h. au soleil.
24	25,1	0,001	S 0,004	6,5	34,7	Dichl.-iod. en gros crist.
25	25,8	0,001	S 0,004	18,4	82,2	Cristaux très fins.
26	24,2	0,001	S 0,004	13,5	64,4	Dichloro-iodure du nº 25 exposé 10 min. au soleil.
27	25,1	0,001	Z 0,004	0	0	Gros cristaux.
28	25,1	0,001	S 0,004	0,95	4,3	Gros cristaux.
29	25,1	0,001	Z 0,004	8,0	36,9	Cristaux très fins.
30	25,1	0,001	S 0,004	8,6	39,5	Cristaux très fins.

magnésienne, parce que la grande masse de celle-ci absorbe la chaleur dégagée et ne laisse pas s'amorcer la réaction (exp. nos 1 à 5). Finalement, des considérations analogues expliquent aussi pourquoi la formation de gaz augmente si le dichloro-IPh est comprimé dans une masse et diminue lorsque le dichloro-IPh est répandu sur le fond de l'appareil (exp. 17-21).

La grandeur des cristaux de dichloro-IPh a son influence sur l'importance de la formation de gaz, les gros cristaux en dégageant beaucoup moins (34,7 0/0) que les cristaux très fins (82,2 0/0) : exp. nos 24-26.

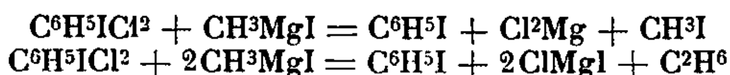
C'est à l'insolubilité du dichloro-IPh dans les éthers amylique ou éthylique que doit être attribuée cette différence : la réaction doit être plus intense avec les cristaux qui présentent la plus grande surface de contact, ce qui, évidemment, a lieu dans les cristaux très fins.

Il est de peu d'importance d'employer des solutions préparées suivant les formules de Sudborough ou de Zerewitinov, la première donnant un dégagement gazeux légèrement supérieur à celui qui est produit par la seconde. C'est que la solution de Sudborough, plus fluide, imprègne la masse plus rapidement et donne ainsi une réaction plus énergique, tandis que, avec celle de Zerewitinov, plus visqueuse, c'est le contraire qui a lieu (exp. nos 27-30).

Si bien des circonstances que nous venons d'énumérer ont une influence bien définie sur le développement de la réaction, dans beaucoup de cas, nous croyons qu'elles ne suffisent pas pour éclairer toutes les variations observées.

Nous croyons que l'explication de ces résultats contradictoires doit être recherchée dans quelque cause plus intime et plus profonde que nous tâcherons d'établir prochainement.

Conclusions. — On a démontré que la réaction du dichloroiodure de phényle solide sur les solutions organo-magnésiennes se développe suivant les équations :



$$C^6H^5ICl^2 + CH^3MgI = C^6H^5I + Cl^2Mg + CH^3I$$
$$C^6H^5ICl^2 + 2CH^3MgI = C^6H^5I + 2ClMgI + C^2H^6$$

la première étant la plus importante, atteint parfois 70 0/0; la deuxième, très variable, représente en moyenne 28 0/0.

Le dégagement de gaz éthane est très variable, quelquefois même il n'y en a pas. Nous avons établi quelques causes de ces variations, à savoir : les quantités des substances qui réagissent, l'état d'agrégation du dichloro-iodure de phényle, la grosseur de ses cristaux, etc., mais très probablement il y a aussi d'autres causes plus intimes que nous tâcherons d'éclaircir prochainement.

Nos essais ont démontré que la deuxième réaction n'est pas quantitative, en conséquence les deux atomes de chlore du dichloro-iodure de phényle n'ont pas réagi de la même manière et notre hypothèse première sur la réactivité distincte de chacun de ces atomes reste debout.

(Facultad de Ciencias exactas, Buenos-Aires (Argentina.)

N° 81. — Contribution à l'étude du mécanisme de la catalyse hydrogénante avec l'hydrure de sodium ; par MM. G. HUGEL et FRIESS.

(8.5.1931.)

Les métaux alcalins ont souvent été utilisés comme agents réducteurs, p. ex. le sodium en milieu alcoolique, l'amalgame de sodium avec de l'eau, le sodammonium dans de l'ammoniac liquide (1).

Les hydrures alcalins n'ont pas encore trouvé d'emploi parce qu'ils étaient trop difficilement accessibles jusqu'à présent (2).

Il conviendrait toutefois de mentionner dans cet ordre d'idées l'hydrure de calcium qui a été préconisé pour réduire le carbone (3), l'oxyde de carbone (4), l'éthylène (5) et la houille (6). On a également décomposé l'hydrure de calcium par de l'eau et en présence de noir de palladium pour faciliter l'hydrogénation (7).

Dans tous les cas précités, le composé alcalin subit une dégradation chimique.

Il en est tout autrement si l'on travaille avec des hydrures alcalins sous haute pression d'hydrogène : on a alors une vraie réaction catalytique.

On ne trouve pas beaucoup de références dans la littérature concernant la catalyse hydrogénante au contact de métaux alcalins ou de leurs hydrures.

Le brevet anglais 213661 (8) propose d'hydrogéner des produits tirés essentiellement du goudron de houille sous haute pression d'hydrogène avec addition de sodium. Ce brevet a été perfectionné encore par la Société des Produits chimiques d'Alais, Froges et Camargue qui a trouvé qu'un mélange de sodium et de potassium est beaucoup plus actif que le sodium ou le potassium seuls. Le procédé s'applique surtout à l'hydrogénation du naphtalène.

Il est intéressant de connaître la genèse de cette idée.

Une méthode de purification du naphtalène et d'huiles minérales à l'aide de métaux finement divisés resp. facilement fusibles comme le sodium a été brevetée pendant la guerre par la Tétralingeseilschaft (9). Le naphtalène ainsi traité se laisse aisément hydrogéner avec du nickel comme catalyseur.

Ce brevet est basé sur les travaux de Berthelot (10) qui s'était

(1) LEBEAU et PICON, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 70.
(2) V. préparation de l'hydrure de sodium dans EPHRAIM et MICHEL, *Helv. chim. Acta*, 1921, t. **4**, p. 762.
(3) MAYER et ALTMAYER, *Kohlenchemie de Strasche-Lant*, Leipzig, 1924, *Ber. der. chem. Ges.*, 1908, t. **41**, p. 3079.
(4) REICH et SERPEK, *Helv. chim. Acta*, 1920, t. **3**, p. 138.
(5) PEASE et STEWART, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2763.
(6) BERGIUS, U. S. A. P. 1 251 956.
(7) RIVIÈRE, *Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 217.
(8) *Bergingesellschaft f. Kohle und Oelchemie.*
(9) D. R, P., 299691.
(10) *Annalen*, 1867, t. **143**, p. 98 ; *Ann. chim.*, 1867 (4), t. **12**, p. 157.

servi du sodium cinquante années auparavant pour purifier des carbures.

Dans le brevet anglais 213661 précité, ce procédé est combiné avec une hydrogénation sous haute pression d'hydrogène d'après Bergius. On constata cependant que l'hydrogénation est bien plus rapide en présence de sodium ; la version anglaise de ce brevet, qui est la plus ancienne, attribue ce fait à une action catalytique du sulfure de sodium formé par décomposition des produits sulfurés sous l'influence du sodium métallique.

Nous avons été amenés (11) par un raisonnement spéculatif à supposer que les hydrures des métaux alcalins pourraient servir de catalyseurs d'hydrogénation. C'est également avec le naphtalène qu'ont été effectués les premiers essais (12).

La température la plus favorable (du point de vue de la rapidité d'hydrogénation et de l'absence de réactions secondaires) est située entre 270° et 320°.

La pression d'hydrogène joue un rôle important. La limite inférieure de la pression, au-dessous de laquelle il n'y a pas de réaction (dans le cas du naphtalène) est de 15 à 25 kg. Une pression très convenable est p. ex. de 50 kg. à la température d'hydrogénation. La quantité d'hydrure de sodium n'intervient pratiquement pas. Dans la *figure 1* ci-jointe sont tracées différentes courbes don-

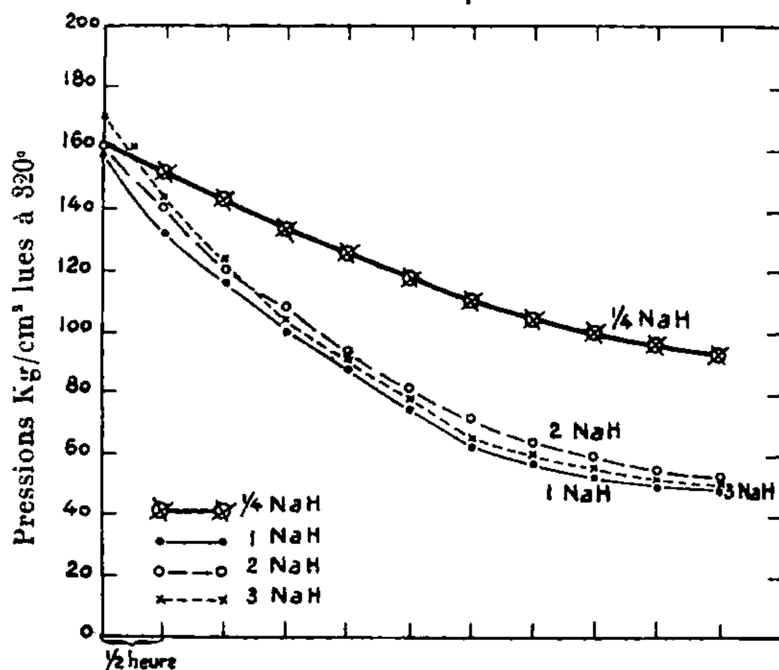


Fig. 1. Hydrogénation de 3 mol. de naphtalène avec 1/4, 1, 2, 3 mol. de NaH à 320°.

nant la diminution de la pression en fonction dn temps, la tempé-

(11) Hugel, Conférence, 8e Congrès de Chimie Industrielle, 1929, p. 128.

(12) Pour l'appareillage utilisé, consultez Hugel et Friess, *Bull. Soc. chim.* 1927, (4), t. 41, p. 1185. Voir également la publication intégrale qui paraîtra prochainement dans les *Annales de l'Off. Comb. Liquides*.

rature étant la même dans tons les essais et maintenue constante à 320°. Elles ont été obtenues en hydrogénant trois molécules de naphtalène en présence de 3 molécules (18,8 0/0), 2 (12,5 0/0), 1 (6,2 0/0), et 1/4 de molécules (1,6 0/0) d'hydrure de sodium. Les courbes avec 3, 2 et 1 molécules deNaH se superposent pratiquement. La vitesse d'hydrogénation est plus faible avec 1/4 de molécule.

Le catalyseur est retrouvé inaltéré dans tous les cas (13). Il a été décomposé par un mélange d'eau et d'alcool après filtration de la tétraline en absence d'air. Le volume du gaz hydrogène dégagé a été mesuré, la soude formée a été titrée.

Volume d'hydrogène. — Trouvé : 5,01 ; 7,01 ; 6,81. — Calculé : 4,95 l. ; 6,92 l. ; 6,4 l.

Pour un atome de sodium on trouve sensiblement une molécule d'hydrogène aux erreurs d'expérience près.

Nous sommes donc bien en présence d'hydrure de sodium et le catalyseur peut resservir à nouveau.

Une molécule de naphtalène fixe exactement deux molécules d'hydrogène au cours de l'hydrogénation.

Le produit résultant est de la tétraline pratiquement pure.

Tétraline obtenue : $d_4^{0} = 0,970$ à 0,977 ; ind. réfr. 15°, 1,548 à 1,552 ; tétraline pure : $d_4^{0} = 0,970$ à 0,976 ; ind. réfr. 15°, 1,543 à 1,547.

Pour nous faire une idée du mécanisme de la catalyse hydrogénante avec l'hydrure de sodium, nous avons d'une part fait des essais en variant la matière à hydrogéner dans le but de déterminer si possible une relation entre les propriétés chimiques et la faculté des substances organiques de se laisser hydrogéner.

Ne se laissent pas hydrogéner : les substances non saturées à double liaison normale comme les oléfines, les carbures benzéniques, p. ex. le benzène, le toluène, le diphényl-éthane, etc.

Sont hydrogénables : les carbures aromatiques, polycycliques, comme l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène, etc., les substances à doubles liaisons, capables de fixer du sodium. Exemple, le stilbène qui donne du dibenzyle.

Nous retrouvons pour la catalyse hydrogénante avec l'hydrure de sodium la même règle qui a été établie pour la réduction avec le sodammonium (14).

Toutes les substances qui peuvent être réduites par le sodammonium sont susceptibles de donner des composés d'addition avec le sodium ; les substances qui ne se laissent pas réduire, ne donnent pas de composés d'addition.

Ainsi d'après Wooster et Smith, le naphtalène donne, au sein d'ammoniac liquide, un composé tétrasodé qui se transforme par la suite en tétraline.

Le parallélisme entre ces deux réactions : réduction avec le sodammonium et l'hydrogénation catalytique avec l'hydrure de sodium qui donne également de la tétraline seulement, paraît pouvoir être poussé très loin.

(13) La présence de sodium métallique serait facile à constater : le sodium surnage la tétraline, alors que l'hydrure est plus dense.

(14) Wooster et Smith, *J. Am. chem. Soc.*, 1931, t. 53, p. 174.

La réduction par l'amalgame de sodium et l'eau est précédée d'une addition du sodium aux endroits d'affinité résiduaire d'après Willstätter (15).

Nous sommes donc ici en présence d'un fait d'ordre général: à savoir que la réduction de substances organiques avec des métaux alcalins ou leurs hydrures passe toujours par l'intermédiaire de composés d'addition quelles que soient les conditions de cette réduction. Les hydrures alcalins sont par conséquent à même de se fixer sur des molécules organiques, si ce n'est que pendant un laps de temps très court. Si l'on interrompt l'hydrogénation du naphtalène quand 1/4 ou 1/2 de la quantité théorique de l'hydrogène est absorbée, on n'analyse qu'un mélange de naphtalène, de tétraline et d'hydrure de sodium. C'est pour cette raison que nous supposons que la fixation du naphtalène par l'hydrure ne doit être que très passagère.

Nous avons étudié d'autre part les propriétés de l'hydrure de sodium à température élevée et sous haute pression d'hydrogène.

La préparation d'hydrure de sodium sous forte pression d'hydrogène est certainement la méthode la plus simple.

Préparation d'hydrure de sodium.

On introduit dans un autoclave du sodium bien nettoyé et met sous pression d'hydrogène (16). L'emploi d'un autoclave avec agitateur à ailettes est à recommander, parce qu'une agitation insuffisante ne permet pas une transformation complète. On chauffe à 270-300°. L'absorption d'hydrogène est très rapide et même quantitative si l'on n'ajoute que la quantité théorique d'hydrogène.

L'hydrure se présente sous forme d'une poudre blanche impalpable que l'on peut très bien conserver dans des flacons bouchés. Pour déterminer les phénomènes qui se passent pendant la préparation de l'hydrure, nous avons d'abord établi la courbe d'augmentation de la pression de l'hydrogène avec la température dans notre appareil (le même qui a servi à l'hydrogénation du naphtalène).

Les lectures faites sur le manomètre et le thermomètre peuvent être représentées par l'expression :

$$p_t = p_0\left(1 + \frac{t}{315}\right)$$

Il n'est donc tenu aucunement compte de la dilatation de la bombe.

En réduisant à 0°, une pression p_t lue à la température t d'après la formule ci-dessus, connaissant le volume disponible dans l'autoclave à 0°, il est possible de calculer les quantités d'hydrogène présentes à la température t dans l'autoclave au moment de la lecture.

C'est ainsi que l'on a déterminé les quantités d'hydrogène fixées aux différentes températures par 3 atomes de sodium, et qui sont résumées dans le tableau suivant :

(15) Willtätter, Seitz et Brumm, *Ber. d. chem. Ges.*, 1928, t. 61, p. 871.

(16) Dans la préparation d'un catalyseur d'hydrogénation, il n'est même pas nécessaire d'évacuer l'air de l'autoclave.

Température d'essai	Pression initiale à 20°	Quantités H^2 fixées à la température de l'essai en gr.	Quantités H^2 fixées après refroidissement sous pression ramenée à 0°, en gr.
235°	70 kg/cm³	3,148	2,917
310°	»	3,227	2,917
380°	»	2,306	2,917
425°	»	1,633	2,917

L'hydrogène fixé après refroidissement sur le sodium correspond sensiblement à la quantité théorique nécessaire, compte tenu d'une oxydation superficielle du sodium pendant l'introduction dans la bombe et l'évacuation de l'air.

Les quantités d'hydrogène fixées à chaud sont un peu plus fortes. On peut se demander si ce n'est pas dû à l'échauffement du manomètre.

Quand la température monte à 380° et davantage, la quantité d'hydrogène absorbée diminue et est d'autant plus faible que la température est plus élevée. Il y a donc une dissociation de l'hydrure même sous fortes pressions. Si l'on extrapole la courbe tracée à l'aide des chiffres indiqués (voir *fig.* 2), on en déduit qu'au-delà

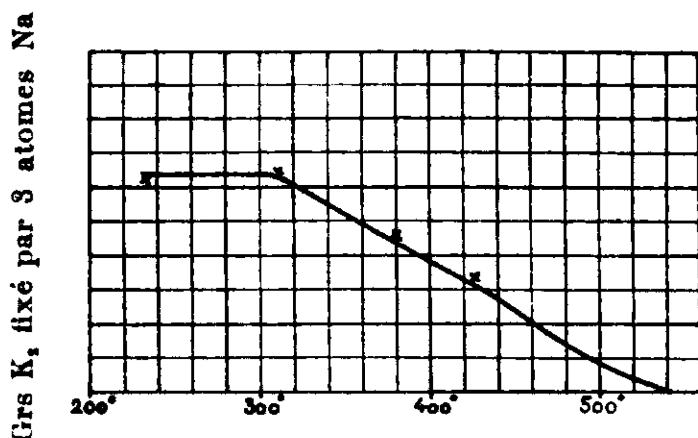


Fig. 2.

de 520° l'hydrure est complètement dissocié, même sous une pression initiale d'hydrogène à froid de 70 kg/cm².

En mesurant le temps nécessaire pour fixer la moitié de la quantité d'hydrogène théorique, soit 1gr,5 on trouve qu'à :

235°, il faut....................	22,5	minutes
310°, il faut....................	8	—
380°, il faut....................	24	—
425°, il faut....................	71	—

La vitesse d'absorption du sodium pour l'hydrogène augmente jusque vers 300°, où elle atteint un maximum très prononcé.

La meilleure température pour l'hydrogénation au contact d'hydrure de sodium est située entre 270° et 320°, donc précisément dans l'intervalle des températures où le sodium fixe le plus d'hydrogène et le plus rapidement.

Au-delà de 320° l'hydrure de sodium acquiert des propriétés d'un catalyseur de craquage. Le dibenzyle est par ex. scindé en 2 molé-

cules de toluène. Le polystyrolène donne à 350° du toluène, de l'éthylbenzène et des produits moins dégradés.

Nous concluons de cette étude que la fixation d'hydrogène par le catalyseur, ainsi que celle de la substance à hydrogéner sont les deux causes nécessaires pour la catalyse hydrogénante au contact de l'hydrure de sodium et qu'elle est rendue possible grâce au rapprochement intime de l'hydrogène et de la molécule organique sur le catalyseur.

(Ecole Nat. Sup. du Pétrole et des Combustibles liquides).

N° 82. — Contribution à l'étude de la série du diphényle; par MM. Ch. COURTOT et CHANG CHAO LIN.

(12.5.1931.)

Les dérivés diphényliques sont relativement peu étudiés, et cependant ils présentent un intérêt tout spécial, en ce sens que, si leur constitution est établie avec certitude, ils peuvent servir de base, de point de repère, pour déterminer la formule de dérivés de molécules plus complexes, dérivés du fluorène, du sulfure de diphénylène, du phénanthrène, pour ne citer que quelques exemples; molécules qui se scindent, en effet, sous l'influence de certains réactifs, les alcalis caustiques en particulier, précisément en dérivés diphényliques.

L'étude des dérivés à la fois halogénés et sulfonés du diphényle, n'a, chose curieuse, jamais été entreprise.

Nous avons comblé en partie cette lacune, pour les raisons données plus haut, en appliquant :

A. La réaction de Sandmeyer aux acides 4.4'-diaminodiphényl-2.2'-disulfonique ; 4.4'-diaminodiphényl-3.3'-disulfonique et 4.4'-diaminodiphényle-3-sulfoniqu, puis :

B. En effectuant la sulfonation systématique du *p.p'*-dibromodiphényle.

Nous compléterons par la suite cette étude, en ouvrant :

1° La molécule de benzidine-sulfone (1) après lui voir appliqué la la réaction de Sandmeyer, en ce qui concerne la substitution halogénée;

2° L'ouverture de la dibromodiphénylène-sulfone (2) nous permettra d'établir la constitution de ce composé que nous avons décrit par erreur comme portant les atomes de brome en para de la liaison diphénylique, alors qu'ils se trouvent en méta de cette liaison.

A. — L'acide 4.4'-diaminodiphényl-2.2'-disulfonique a été préparé à partir du nitrobenzènemétasulfoné, réduit en liqueur alcaline par la poudre de zinc (3) et transpositton du dérivé hydrazoïque.

(1) COURTOT et EVAIN, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 527.

(2) COURTOT, NICOLAS et TCHANG HAN LIANG, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624.

(3) Nous avons suivi les indications données par H. E. FIERZ, dans ses *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*. 1re édition, p. 53 et 79. Voir aussi *Thèse* de CHANG CHAO LIN, Nancy, 1931.

Quant aux acides 4.4'-diaminodiphényl-3.3'-disulfonique et 4.4'-diaminodiphényl-3-sulfonique, ils ont été obtenus côte à côte dans la sulfonation de la benzidine, telle que l'ont décrite Griess et Duisberg (4).

La diazotation de ces composés, en ligne générale, se pratique comme suit :

1/20 de molécule d'acide benzidine sulfonique est d'abord dissous dans une solution de carbonate de sodium, puis reprécipité par de l'acide chlorhydrique, pour l'obtenir sous une forme ténue, très apte à la diazotation. On traite à 0° par le nitrite de sodium $2n$, en suivant la réaction au papier amido-ioduré.

La bidiazotation terminée, nous versons le dérivé tétrazoïque par petites portions, dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, en agitant constamment.

Pour les dérivés bromés, nous utilisons l'acide bromhydrique comme milieu de diazotation, et nous prenons du bromure cuivreux comme agent de décomposition, toutes autres conditions restant les mêmes.

Dans le cas des dérivés iodés, le diazo est fait d'une manière analogue, mais en milieu chlorhydrique, puis nous projetons le diazo dans une solution d'iodure de potassium, employée en excès, et sans ajouter d'iodure cuivreux.

Pour les trois groupes de décomposition, le dégagement d'azote prend naissance à froid, vivement, mais sans tumulte. Afin d'assurer l'achèvement de la réaction, nous chauffons le produit au bain-marie, jusqu'à ce que tout dégagement d'azote ait cessé. Ensuite nous traitons la solution par de la soude caustique à 30 0/0; nous filtrons pour éliminer l'oxyde de cuivre, et nous trouvons notre acide dans le filtrat, sous forme de sel de sodium. Ici, chaque dérivé nécessite un traitement particulier pour l'amener à cristallisation, traitement que nous examinerons dans la partie descriptive de ce mémoire.

La réaction de Sandmeyer, dans cette série, donne un rendement de 95 à 98 0/0 pour les dérivés iodés, de 80 à 85 0/0 dans le cas des dérivés bromés, et enfin de seulement 65 à 70 0/0 pour les dérivés chlorés.

La préparation des sulfochlorures est très simple pour toutes les séries d'acides sulfoniques. Nous chauffons 5 gr. de sel de sodium d'acide 4.4'-dihalogénodiphényl- mono- ou di-sulfonique avec un excès de pentachlorure de phosphore à 140° pendant 4 heures. Nous versons le produit sur de la glace, essorons, lavons à l'eau glacée, et faisons cristalliser dans un solvant approprié.

Les sulfamides se forment très facilement, en faisant réagir les sulfochlorures avec de l'ammoniaque, en tube scellé, à 140-150°, pendant 4 heures.

Les rendements, tant pour les sulfochlorures que pour les sulfamides, sont à peu près quantitatifs.

(4) *Ber.*, 1889, t. **22**, p. 2459.

1° *Acide 4.4'-dichlorodiphényl-2.2'-disulfonique.*

Après l'élimination de l'oxyde de cuivre par la soude, on concentre le filtrat sous vide jusqu'à sec. La masse contient le sel de sodium de l'acide 4.4'-dichlorodiphényl-2.2'-disulfonique et du sel marin. On reprend ce résidu plusieurs fois par de l'alcool bouillant : le sel organique passe en solution, tandis que le chlorure de sodium, très peu soluble dans l'alcool, reste indissous.

En concentrant la solution alcoolique, on obtient une résine orangée, transparente, qui cristallise très difficilement. On fluidifie alors la résine par addition progressive d'alcool, on refroidit fortement en agitant et frottant les parois avec une baguette de verre; la résine perd peu à peu son aspect transparent, devient blanc jaunâtre, puis ternit et se transforme en une poudre microcristalline. Sous cette forme, on peut essorer le produit, le redissoudre après lavage, et on obtient alors de grosses tablettes rectangulaires, transparentes, contenant 2 mol. d'alcool de cristallisation lorsqu'on les dessèche sous dessiccateur à potasse caustique solide.

Analyses. — *a*) Dosage de sodium : S. P., $0^{gr},2202$; SO^4Na^2, $0^{gr},0570$. — Trouvé : Na 0/0, 9,13. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Cl^2Na^2 + 2C^2H^5OH$: Na 0/0, 9,01.

b) Dosage de chlore : S. P., $0^{gr},1957$; ClAg, $0^{gr},1114$. — Trouvé : Cl 0/0, 14,08. — Calculé : Cl 0/0, 13,92.

c) Dosage du soufre : S. P., $0^{gr},1951$; SO^4Ba, $0^{gr},1815$. — Trouvé: S 0/0, 12,78. — Calculé : S 0/0, 12,55.

4.4'-Dichlorodiphényl-2.2'-disulfochlorure. — Ce produit cristallise dans le benzène, sous forme de cristaux blanc-jaunâtre, fusibles à 148°.

Analyses. — *a*) Dosage de chlore : S. P., $0^{gr},2062$; ClAg, $0^{gr},2785$. — Trouvé : Cl 0/0, 33,41. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^4$: Cl 0/0, 33,81.

b) Dosage du soufre : S. P., $0^{gr},2037$; SO^4Ba; $0^{gr},2311$. — Trouvé : S 0/0, 15,58. — Calculé : S 0/0, 15,24.

4.4'-dichlorodiphényl-2.2'-disulfamide. — Elle est cristallisable dans l'eau; sous forme de poudre microcristalline crème, fondant à 308°.

Dosage d'azote (Dumas) : S. P., $0^{gr},1413$; N = 9 cm³ ; T = 13° ; P = $745^{mm},4$; T = 18°. — Trouvé : N 0/0, 7,32. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2Cl^2N^2$: N 0/0, 7,35.

2° *Acide 4.4'-dibromodiphényl-2.2'-disulfonique.*

C'est un produit d'abord résineux, mais pouvant être cristallisé dans l'alcool sous forme de cristaux blancs légèrement jaunâtres, contenant 1 mol. d'alcool de cristallisation.

Analyses. — *a*) Dosage de sodium : S. P., $0^{gr},2174$; SO^4Na^2, $0^{gr},0567$. — Trouvé : Na 0/0, 8,45. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Br^2Na^2 + C^2H^5OH$: Na 0/0, 8,24.

b) Dosage de brome : S. P., $0^{gr},2157$; BrAg, $0^{gr},1441$. — Trouvé : Br 0/0, 28,4. — Calculé : Br 0/0, 28,7.

c) Dosage de soufre : S. P., $0^{gr},2201$; SO^4Ba, $0^{gr},1797$. — Trouvé : S 0/0, 11,2. — Calculé : S 0/0, 11,5.

4.4'-dibromodiphényl-2.2'-disulfochlorure. — Il cristallise en petits grains jaune-crême (du benzène). F. 190°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,2118; SO^4Ba, 0gr,1853. — Trouvé : S 0/0, 12,1. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^2Br^2$: S 0/0, 12,5.

b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,2125. — Trouvé : ClAg + BrAg, 0,2799. — Calculé : ClAg + BrAg, 0,2765.

4.4'-dibromodiphényl-2.2'-disulfamide. — Ce corps est assez soluble dans l'eau, et se présente sous forme de cristaux crème, fusibles à 296°.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1446 ; N = 7cc,4 ; T = 15° ; P = 740mm,2 ; T = 16°. — Trouvé : N 0/0, 5,79. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2Br^2N^2$: N 0/0, 5,96.

3° *Acide 4.4'-diiododiphényl-2.2'-disulfonique.*

Le sel de sodium de cet acide se présente toujours, à l'origine, sous forme de résine. Il est insoluble dans presque tous les dissolvants usuels ; tels que, par exemple, le benzène, l'acétone, l'éther, l'éther de pétrole (de points d'ébullition de 40° à 160°), le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique, etc. Cependant, il est assez soluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool. Malheureusement, cette propriété ne peut nous servir comme moyen de cristallisation, car il se résinifie à nouveau quand on concentre la dissolution aqueuse, ou aqueuse-alcoolique. En plus, il est toujours souillé par de l'iodure de sodium et de potassium, parce que les deux sels ont à peu près la même solubilité. Nous avons dissous le produit dans l'eau, versé la solution dans l'alcool fortement refroidi, et essoré le précipité crème immédiatement, puis desséché celui-ci sous vide; mais, une fois sec, il a encore son aspect résinoïde. L'obtention de ce corps à l'état pur nous ayant été impossible, nous sommes donc obligés de le caractériser seulement par son sulfochlorure et sa sulfamide.

4.4'-diiododiphényl-2.2'-disulfochlorure. — La préparation du 4.4'-diiododiphényl-2.2'-disulfochlorure, très délicate, parce que ce produit est sensible à la chaleur qui le rend noir et résineux, demande une manipulation très soigneuse. Pour l'obtenir à l'état pur nous avons dissous le sulfochlorure brut dans l'acétone à froid, filtré et concentré le filtrat acétonique sous vide (sans chauffage bien entendu); après la première cristallisation, nous avons obtenu un précipité orangé pulvérulent, et après la seconde, un précipité blanc grisâtre, fusible à 232°, point déjà obtenu dans la première cristallisation.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1947; SO^4Ba, 0gr,1421. — Trouvé : S 0/0, 11,1. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^2I^2$: S 0/0, 10,6.

b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,1608. — Trouvé : ClAg + IAg = 0,2060. — Calculé : ClAg + IAg = 0,2016.

4.4'-diiododiphényl-2.2'-disulfamide. — La sulfamide se présente sous forme de petits cristaux bruns et brillants à l'état brut. Nous l'avons dissoute dans l'eau et reprécipitée par de l'acide chlorhydrique. La sulfamide ne se dissout pas dans les solvants habituels (l'eau exceptée), et ne fond pas avant 400°.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1155; N = 4cc,9; T = 14°; P = 749 mm.; T = 18°. — Trouvé : N 0/0, 4,88. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2I^2N^2$: N 0/0, 4,96.

4° *Acide 4.4'-dichlorodiphényl-3.3'-disulfonique.*

Le sel de sodium, préparé par la méthode générale décrite précédemment, cristallise dans l'eau très facilement ; il se présente sous forme de beaux cristaux étoilés et argentés.

Dosage de sodium : S. P., 0gr,1910; SO^4Na^2, 0gr,0617. — Trouvé : Na 0/0, 10,5. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Cl^2Na^2$: Na 0/0, 10,7.

4.4'-dichlorodiphényl-3.3'-disulfochlorure. — Cristallisé dans du benzène, il se présente en grosses tablettes bien formées, dont le point de fusion est de 172°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,2013; SO^4Ba, 0gr,2275. — Trouvé : S 0/0, 15,31. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^4$: S 0/0, 15,24.

b Dosage de chlore : S. P., 0gr,1984; ClAg, 0gr,2690. — Trouvé : Cl 0/0, 33,54. — Calculé : Cl 0/0, 33,81.

4.4'-dichlorodiphényl-3.3'-disulfamide. — On fait d'abord le dérivé sodé qui se dissout facilement dans l'eau, et on reprécipite ensuite la sulfamide par de l'acide chlorhydrique. C'est un précipité pulvérulent, fusible à 286-287°.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1550; N = 9cc,8; T = 12°,5; P = 746mm,5; T = 19°. — Trouvé : N 0/0 ,7,28. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2Cl^2N^2$: N 0/0, 7,35.

5° *Acide 4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfonique.*

Il est facilement soluble dans l'eau bouillante, et se sépare à froid en cristaux très fins, avec une coloration orangé-doré.

Dosage de sodium : S. P., 0gr,2178; SO^4Na^2, 0gr,0594. — Trouvé : Na 0/0, 8,83. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Br^2Na^2$: Na 0/0, 8,91.

4.4'-dibromodiphényl-3-3'-disulfochlorure. — Ce sont des cristaux blancs, légèrement jaunâtres, solubles dans le benzène, et fondant à 210°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1989; SO^4Ba, 0gr,1826. — Trouvé : S 0/0, 12,56. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^2Br^2$: S 0/0, 12,57.

b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,2226. — Trouvé : ClAg + BrAg = 0,2919. — Calculé : ClAg + BrAg = 0,2897.

4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfamide. — Elle précipite sous forme d'une poudre crème qu'on a dissoute d'abord dans NaOH, et ensuite reprécipitée par ClH. F. 332°.

Dosage d'azote : S. P, 0gr,1664 ; N = 8cc,6 ; T = 14° ; P = 741mm,9 ; T = 18°. — Trouvé : N 0/0, 5,89. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2Br^2N^2$: N 0/0, 5,96.

6° *Acide 4.4'-diiododiphényl-3.3'-disulfonique.*

Le dérivé sodé se présente sous forme de très jolis cristaux orangé-doré, assez facilement cristallisables dans l'eau chaude. Signalons ici que ce dérivé iodé est un peu plus difficilement soluble dans l'eau que le dérive bromé, qui est déjà moins soluble dans l'eau que le dérivé chloré correspondant. Des observations analogues ont été faites pour les sels de sodium des acides 4.4'-dihalogénodiphényl-2.2'-disulfoniques.

Dosage de sodium : S. P.. 0gr,1920 ; SO^4Na^2, 0gr,0422. — Trouvé : Na 0/0, 7,2. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2I^2Na^2$: Na 0/0, 7,5.

4.4'-diiododiphényl-3.3'-disulfochlorure. — Ce produit se dissout facilement dans le nitrobenzène, mais assez difficilement dans le benzène (alors que les dérivés chloré et bromé se dissolvent facilement dans ce dernier solvaut). Néanmoins, c'est encore le benzène que nous avons employé pour purifier ce sulfochlorure, parce qu'il y cristallise mieux. Point de fusion : 254°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1834; SO^4Ba, 0gr,1425. — Trouvé : S 0/0, 10,67. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^2I^2$: S 0/0, 10,61.

b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,1834. — Trouvé : ClAg + IAg = 0gr,2327. — Calculé : ClAg + IAg = 0,2300.

4.4'-diiododiphényl-3.3'-disulfamide. — Ce sont des cristaux mal définis qui fondent à 316°.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1183; N = 5cc,5; T = 14°; P = 749 mm. T = 18°. — Trouvé : N 0/0, 5,34. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2I^2N^2$: N 0/0, 4,96.

7° *Acide 4.4'-dichlorodiphényl-3-sulfonique.*

Ce sont des aiguilles incolores, assez facilement solubles dans l'eau.

Dosage de sodium : S. P., 0gr,1921; SO^4Na^2, 0gr,0407. — Trouvé : Na 0/0, 6,86. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3SCl^2Na$: Na 0/0, 7,07.

4.4'-dichlorodiphényl-3-sulfochlorure. — Dans le benzène, il cristallise en cristaux blancs légèrement jaunâtres. Il fond à 104°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,2085; SO^4Ba, 0gr,1553. — Trouvé : S 0/0, 10,24. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2SCl^3$: S 0/0, 9,97.

b) Dosage de chlore : S. P., 0gr,2068; ClAg, 0gr,2801. — Trouvé : Cl 0/0. 33,05. — Calculé : Cl 0/0, 33,08.

4.4'-dichlorodiphényl-3-sulfamide. — La sulfamide, reprécipitée, de la solution de soude caustique, est une poudre brune insoluble dans presque tous les solvants ordinaires ; cependant, son dérivé sodé cristallise bien en feuillets transparents dans la solution alcaline. La sulfamide fond à 189°.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1389; N = 5cc,7; T = 15°; P = 744mm,5; T = 16°. — Trouvé : N 0/0, 4,67. — Calculé pour $C^{12}H^9O^2SCl^2N$: N 0/0, 4,64.

8° *Acide 4.4'-dibromodiphényl-3-sulfonique.*

Dissous dans l'eau bouillante, ce corps se sépare en cristaux orangés par refroidissement.

Dosage de sodium : S. P., 0gr,2090; SO^4Na^2, 0gr,0355. — Trouvé : Na 0/0, 5,4. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3SBr^2Na$: Na 0/0, 5,56.

4.4'-dibromodiphényl-3-sulfochlorure. — Très facilement soluble dans le benzène, il y cristallise sous forme de grosses écailles fusibles à 131°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,2036; SO^4Ba, 0gr,1108. — Trouvé : S 0/0, 7,48. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2SClBr^2$: S 0/0, 7,80.

b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,1597. — Trouvé : ClAg + BrAg = 0gr,2040. — Calculé : ClAg + BrAg = 0,2022.

4.4'-dibromodiphényl-3-sulfamide. — Il est curieux de remarquer que cette sulfamide est assez facilement soluble dans un

mélange d'eau et d'alcool (1 : 1) et encore plus facilement dans l'alcool à 95 0/0, alors que le dérivé précédent — 4.4'-dichlorodiphényl-3-sulfamide — est presque insoluble dans tous les solvants. Elle se présente sous forme de grosses tablettes incolores, fondant à 200°.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,2212; N = 7cc,2; T = 26°; P = 745mm,9; T = 25°. — Trouvé : N 0/0, 3,51. — Calculé pour $C^{12}H^9O^2SBr^2N$: N 0/0, 3,58.

9° *Acide 4.4'-diiododiphényl-3-sulfonique.*

L'obtention de ce corps à l'état pur nous a donné beaucoup de peine, à cause de sa solubilité trop faible dans l'eau bouillante, dans laquelle seule il se dissout. Pour isoler 1 gr. de produit pur, il nous a fallu prendre environ un litre d'eau bouillante. C'est un produit ayant un aspect doré étant mouillé, mais il noircit un peu une fois sec, même desséché sous vide.

Dosage de sodium : S. P., 0gr,1981; SO^4Na^2, 0gr,0266. — Trouvé : Na 0/0, 4,4. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3SI^2Na$: Na 0/0, 4,5.

4.4'-diiododiphényl-3-sulfochlorure. — Peu soluble dans le benzène nitré. C'est une poudre jaune, légèrement verdâtre, fusible à 157°.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1518; SO^4Ba, 0gr,0655. — Trouvé : S 0/0, 6,02. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2SClI^2$: S 0/0, 6,35.

b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,0,2118. — Trouvé : ClAg + IAg = 0,2489. — Calculé : ClAg + IAg = 0.2575.

4.4'-diiododiphényl-3-sulfamide. — Fondant à 192°, elle se présente sous forme d'une poudre brune et pulvérulente, insoluble dans la plupart des solvants usuels.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1392; N = 3cc,9; T = 15°; P = 745mm,3; T = 16°. — Trouvé : N, 3,2. — Calculé pour $C^{12}H^9O^2SI^2N^2$: N 0/0, 3,9.

Soulignons la différence remarquable entre les résultats que donne la réaction de Sandmeyer, appliquée aux acides benzidine-sulfoniques, et ceux fournis par la même réaction appliquée aux dérivés aminés du fluorène, contenant cependant la liaison diphénylique. Dans le premier cas, la diazotation est extrêment facile, et la décomposition se produit déjà à froid, tandis que dans les dérivés du fluorène, la décomposition nécessite quelques précautions (5). La série du sulfure de diphénylène oppose à la réaction de Sandmeyer des difficultés encore plus grandes (6). La raison de cette stabilité provient donc, non seulement de la cyclisation, mais encore de la nature des groupements pontant les deux noyaux benzéniques.

B. — Ces premiers résultats acquis, nous avons systématiquement étudié la sulfonation du 4.4'-dibromodiphényle.

Parmi les nombreuses méthodes permettant l'accès au diphényle (7), nous avons choisi celle de Job et Reich (8), qui nous a

(5) Ch. Courtot, *Annnales de Chimie*, 1930, t. 13, p. 5 et suivantes.
(6) Courtot, Nicolas et Tchang Han Liang, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624.
(7) Voir *Thèse d'Université de Nancy*, Chang Chao Lin 1931.
(8) *C. R.*, 1923, t. 177, p. 1439.

fourni le diphényle avec un rendement de 75 0/0, en employant le dispositif suivant :

Dans un ballon sec portant un réfrigérant et une ampoule à brome, on introduit 24 gr. de magnésium en tournure et un cristal d'iode et suffisamment d'éther pour humecter ces produits. Par l'ampoule à brome, on fait tomber goutte à goutte une molécule de bromobenzène dissous dans son volume d'éther, en chauffant légèrement pour amorcer la réaction. Une fois que le magnésien est totalement formé, ce qui est indiqué par la presque disparition du magnésium, on ajoute avec précaution du chlorure ferrique anhydre, dissous dans l'éther sec, et en quantité conforme à l'équation suivante :



$$2Cl^3Fe + 6C^6H^5MgBr = 2Fe + 6MgBrCl + 3C^6H^5C^6H^5$$

Une réaction très violente se produit lors de l'introduction de chaque goutte de Cl^3Fe, et il y a formation de fer extrêmement actif (pyrophorique). Ceci fait, on achève la réaction par un léger chauffage au bain-marie. Ensuite, on verse le contenu du ballon dans de la glace, on acidifie avec de l'acide sulfurique dilué jusqu'à limpidité de la solution aqueuse ; la couche éthérée est séparée, on extrait la couche aqueuse plusieurs fois avec de l'éther, on lave les différentes portions d'éther réunies avec du bicarbonate de sodium anhydre. On chasse ensuite l'éther, et on distille le reste sous vide : le diphényle pur passe aux environs de 125° sous un vide de 10 mm. A partir d'une molécule de bromobenzène (157 gr.), nous obtenons 58 gr. de diphényle pur fondant à 72°. Le rendement est donc de 75 0/0.

Le 4.4'-dibromodiphényle se prépare par la bromuration directe du diphényle, mais Fittig, qui étudia cette réaction, n'indique pas les rendements obtenus (9). Nous avons dû, pour arriver à un rendement maximum, procéder à des essais de bromuration avec des quantités croissantes de brome.

Mode opératoire. — Dans un ballon à trois tubulures, on fait une suspension de 12 gr. de diphényle dans 50 cm³ d'eau, et on introduit une quantité convenable de brome en refroidissant, les réactifs étant agités mécaniquement. L'introduction terminée, on laisse passer la nuit. Le lendemain, on décante l'eau de brome de la masse solide, on lave le produit d'abord avec de l'eau, puis avec de la soude caustique pour éliminer le brome en excès. On récupère ainsi le brome sous forme d'hypobromite de sodium et d'eau bromée. On fait recristalliser le résidu solide dans l'acide acétique bouillant. On trouve d'abord du dibromodiphényle-4.4' sous forme d'aiguilles incolores et fusibles à 164° ; puis du 4-bromo-diphényle en cristaux fondant à 90° ; et en dernier lieu, du diphényle inaltéré. Nous avons effectué plusieurs essais dans les mêmes conditions, mais en augmentant, après chaque expérience, la quantité de brome jusqu'au maximum de rendement en dibromodiphényle (95 0/0). Voici nos résultats :

(9) Fittig, *Ann.*, 1864, t. 132, p. 201.

Diphényle en gr.	Eau en cm^3	Brome en gr.	4,4'-dibromo-diphényle en gr.	4-bromo-diphényle en gr.	Diphényle inaltéré en gr.
12	50	25 (*)	5 (20 0/0)	3 (17 0/0)	7,5
12	50	36	11 (46 0/0)	5,5 (30 0/0)	3
12	50	50	22,5 (95 0/0)	0	trace
12	50	75	»	»	»

La sulfonation a été effectuée : 1° Par la chlorhydrine sulfurique en milieu chloroformique; 2° par la chlorhydrine sulfurique sans diluant; 3° par l'acide sulfurique monohydraté; 4° par de l'oléum à 16 0/0, et enfin 5° par de l'oléum à 30 0/0.

1° *Salfonation avec de la chlorhydrine sulfurique en milieu chloroformique.*

Mode opératoire. — Dans un ballon à trois tubulures avec agitateur mécanique, nous avons dissous 20 gr. de dibromodiphényle dans 50 cc. de chloroforme anhydre à 40°, et nous avons ensuite introduit 20 gr. de chlorhydrine sulfurique, toujours à cette température. La solution est devenue vert foncé, et uu dégagement constant d'acide chlorhydrique a été constaté. Au bout de 3 heures d'agitation mécanique, nous avons hydrolysé et séparé le produit insoluble par essorage. La cristallisation du résidu dans l'acide acétique nous a donné 6 gr. (25 0/0) de dibromodiphénylènesulfone, fusible à 315°. Nous avons neutralisé et la couche supérieure (aqueuse) et la couche inférieure (chloroformique) avec du carbonate de sodium.

Dans la solution aqueuse, nous avons isolé 8 gr. (32 0/0) d'acide mono-sulfonique qui cristallise sous forme de petits cristaux brillants; de la couche chloroformique, nous avons récupéré 5 gr. (25 0/0) de dibromodiphényle inaltéré.

Un essai effectué avec le double de la quantité de chlorhydrine sulfurique augmente un peu le rendemént en acide mono-sulfonique; ainsi, nous avons obtenu 8 gr. de sulfone, 11 gr. d'acide mono-sulfonique et $2^{gr},5$ de dibromodiphényle.

Le sel de calcium de cet acide mono-sulfonique cristallise très facilement dans l'eau bouillante en fines aiguilles ayant un aspect plus élégant que le sel de sodium.

Analyses du sel de calcium. — *a*) Dosage de calcium : S. P., $0^{gr},1978$; SO^4Ca, $0^{gr},0317$. — Trouvé : Ca 0/0, 4,72. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3SBr^2Ca^{1/2}$: Ca 0/0, 4,87.

b) Dosage de brome : S. P., $0^{gr},1986$; BrAg, $0^{gr},1826$. — Trouvé : Br 0/0, 39,12. — Calculé : Br 0/0, 38,92.

c) Dosage de soufre : S. P., $0^{gr},1966$; SO^4Ba, $0^{gr},1092$. — Trouvé : S 0/0, 7,63. — Calculé : S 0/0, 7,79.

Dosage de sodium. — S. P., $0^{gr},1879$; SO^4Na^2, $0^{gr},0327$. — Trouvé : Na 0/0, 5,64. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3SBr^2Na$: Na 0/0, 5,56.

(*) La théorie pour la dibromuration du diphényle mis en œuvre est de 25 gr. de brome.

2° *Sulfonation par projection directe du dibromodiphényle dans de la chlorhydrine sulfurique.*

Mode opératoire. — 20 gr. de dibromodiphényle rigoureusement sec et bien pulvérisé, sont projetés par petites portions sur 40 gr. de chlorhydrine sulfurique, chauffés à 60° dans un ballon à col large. On a observé constamment des bulles de gaz se dégageant aussitôt après chaque introduction de dérivé bromé. Vers la fin de l'introduction, on chauffe pendant à peu près un quart d'heure, jusqu'à cessation de dégagement de bulles d'acide chlorhydrique. La température a été maintenue constante pendant toute l'expérience à 60°.

On hydrolyse ensuite le produit, liquide assez épais, dans de la glace, on essore, lave et dissout dans l'acide acétique bouillant. Par recristallisation dans le même solvant, nous avons obtenu deux produits différents : l'un cristallise en longues aiguilles fines et brillantes qui, à l'essorage, forment un feutre; l'autre se présente sous forme de petits feuillets blancs mais ternes, très facilement solubles dans l'acide acétique d'où il s'est séparé, dans le benzène et dans l'acétone. Il est insoluble dans l'eau.

Le premier fond à 315°; c'est la diphénylènesulfone dibromée, déjà rencontrée dans la précédente opération mais dont nous avons reporté l'étude détaillée ici. Il est modérément soluble dans l'acide acétique bouillant (5 gr. par litre), peu soluble dans le benzène et insoluble dans presque tous les dissolvants organiques. Il ne se dissout pas dans les alcalis caustiques, il est de caractère neutre. D'après les résultats d'analyses, ce corps répond à une dibromodiphénylènesulfone, ce qui s'explique par une cyclisation de deux noyaux benzéniques au moyen d'un groupement SO^2 placé en ortho de la liaison diphénylique, sous l'influence déshydratante de l'oléum.

Analyses. — *a*) Dosage de carbone et d'hydrogène : S. P., $0^{gr},1401$: CO^2, $0^{gr},1957$; H^2O, $0^{gr},0272$. — Trouvé : C 0/0, 38,1; H 0/0, 2,2. — Calculé pour $C^{12}H^6O^2SBr^2$: C 0/0, 38,5; H 0/0, 1,6.

b) Dosage de brome : S. P., $0^{gr},1198$; BrAg, $0^{gr},1202$. — Trouvé : Br 0/0, 42,70. — Calculé : Br 0/0, 42,79.

c) Dosage de soufre : S. P., $0^{gr},1367$; SO^4Ba, $0^{gr},0856$. — Trouvé : S 0/0, 8,58. — Calculé : S 0/0, 8,56.

Le dernier est fusible à 207-208°, et fond finalement à 210° après quelques recristallisations.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., $0^{gr},1127$; SO^4Ba, $0^{gr},1045$. — Trouvé : S 0/0, 12,73. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^2Br^2$: S 0/0, 12,57.

b) Dosage des halogènes : S. P., $0^{gr},1127$ — Trouvé : ClAg + BrAg = $0^{gr},1431$. — Calculé : ClAg + BrAg = $0^{gr},1466$.

Ce produit est très probablement un sulfochlorure, puisqu'on prépare classiquement ces corps en projetant un acide sulfonique sur de la chlorhydrine sulfurique.

Or, le point de fusion est le même que pour le 4.4'-dibromodiphényle-3.3'-disulfochlorure étudié précédemment; la preuve du mélange ne donne aucun abaissement, ce qui établit suffisamment, croyons-nous, l'identité de ce corps.

Nous avons ensuite traité le filtrat aqueux provenant de l'hydrolyse, avec successivement de la chaux et du carbonate de sodium, et nons avons isolé une quantité d'acide dibromodiphényle disulfonique.

Dosage de sodium : S. P., $0^{gr},1288$; SO^4Na^2, $0^{gr},0420$. — Trouvé : Na 0/0, 8,59. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Br^2Na^2$: Na 0/0, 8,91.

Conclusions. — A partir de 20 gr. de dibromodiphényle, nous avons trouvé 10 gr. de sulfone (42 0/0), 4 gr. de disulfochlorure (12,5 0/0) et 13 gr. d'acide disulfonique (41,5 0/0).

3° *Sulfonation avec de l'acide sulfurique monohydraté.*

Mode opératoire. — Nous traitons 6 gr. de 4.4'-dibromodiphényle avec 60 gr. (10) d'acide sulfurique monohydraté à 80° environ, pendant 4 heures, tout en agitant mécaniquement. Après l'hydrolyse, nous avons récupéré 3 gr. de carbure bromé inaltéré comme résidu; nous avons traité ensuite le filtrat avec de la chaux pour éliminer l'acide sulfurique libre; décomposé le deuxième filtrat avec du carbonate de sodium pour précipiter le carbonate.

En concentrant la solution, nous avons obtenu 2 gr. d'acide dibromodiphényl-disulfonique, en petits cristaux brillants.

Analyses. — *a*) Dosage de sodium : S. P., $0^{gr},1920$; SO^4Na^2, $0^{gr},0512$. — Trouvé : Na 0/0, 8,64. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Br^2Na^2$: Na 0/0, 8,92.

b) Dosage de brome : S. P., $0^{gr},1953$; ClAg, $0^{gr},1443$. — Trouvé : Br 0/0, 31,44. — Calculé : Br 0/0, 31,01.

c) Dosage de soufre : S. P., $0^{gr},1953$; SO^4Ba, $0^{gr},1743$. — Trouvé : S 0/0, 12,26. — Calculé : S 0/0, 12,41.

4° *Sulfonation avec un oléum à 16 0/0 de SO^3 libre.*

Nous avons soumis 20 gr. de dibromodiphényle à la sulfonation avec 200 gr. d'oléum à 16 0/0 de SO^3 libre, toutes les conditions opératoires étant identiques à celles de l'expérience précédente.

Après l'hydrolyse, nous avons essoré le résidu, nous l'avons lavé avec de l'eau ammoniacale pour éliminer complètement les traces d'acide sulfurique gênant la cristallisation de ce corps, nous l'avons dissous dans l'acide acétique bouillant: au bout de 4-5 recristallisations, nous avons obtenu 5 gr. de produit sous forme de longues aiguilles blanches et brillantes qui, à l'essorage, forment un feutre argenté. Il fond à 315°. C'est la diphénylène sulfone, que nous avons déjà rencontrée.

Dans l'eau-mère acétique, nous avons isolé $7^{gr},5$ de produit sous forme de poudre blanche pulvérulente, qui commence à mollir vers 450°, sans toutefois fondre nettement; malgré tous nos efforts pour purifier ce produit, nous n'obtenons toujours pas de point de fusion très précis. Il est de nature neutre aussi, c'est très vraisemblablement une bisulfone d'après les analyses que nous en avons faites. Voici

(10) Quantité suffisante pour dissoudre à cette température le dibromodiphényle.

une liste des résultats d'analyses, assez concordants entre eux, mais cependant insuffisants pour nous permettre d'être affirmatifs.

	C	H	Br	S
Résultats	32,32	2,3	36,26	13,94
0/0 pratique	32,11	2,2	36,21	13,38
0/0 calculé pour une dibromo-diphénylène disulfone	33,02	1,0	36,69	14,68

Le filtrat, traité avec de la chaux puis du carbonate de sodium, donne 15 gr. d'acide dibromodiphényl disulfonique, facilement soluble dans l'eau chaude. Ceci est vérifié rapidement par un dosage de sodium.

Dosage de sodium : S. P., 0gr,1872; SO^4Na^2, 0gr,0487. — Trouvé : Na 0/0, 8,42. — Calculé pour $C^{12}H^6O^6S^2Br^2Na^2$: Na 0/0, 8,91.

En résumé, dans cette opération de sulfonation, tout le diphényle dibromé a réagi, et nous avons obtenu : 21 0/0 de dibromodiphénylène sulfone, 21 0/0 de disulfone supposée et 45 0/0 d'acide dibromodiphényl disulfonique. Dans l'opération suivante, nous allons établir la limite de sulfonation, c'est-à-dire le nombre maximum de groupes sulfonés susceptibles d'être introduits avec un oléum encore plus concentré.

5° *Sulfonation avec un oléum à 30 0/0 de SO^3 libre.*

30 gr. de dibromodiphényle sont soumis à la sulfonation par 200 gr. d'oléum à 30 0/0 de SO^3 à 80° et pendant 4 h. d'agitation. Après l'hydrolyse, on traite le résidu et le filtrat séparément. Le filtrat traité comme d'habitude donne 36 gr. d'acide disulfonique sodé. Le résidu n'est point la disulfone, car, lorsque l'on essaie de le laver avec de l'eau chaude pour éliminer l'acide sulfurique, il est facilement dissous en formant un liquide gélatineux, qui ressemble tout à fait au blanc d'œuf. Au fur et à mesure qu'on neutralise cette solution épaisse, le caractère gélatineux diminue ; quand on la neutralise complètement jusqu'à réaction alcaline ; on observe un dépôt blanc qui se sépare : en ce moment, l'aspect gélatineux a tout à fait disparu. Nous l'essorons, le faisons recristalliser dans l'eau, et le produit se sépare sous forme de cristaux, pas bien définis, et ne fondant pas avant 400°.

Analyses. — *a*) Dosage de sodium : S. P., 0gr,1528; SO^4Na^2, 0gr,0383. — Trouvé : Na 0/0, 8,12.

b) Dosage de brome : S. P., 0gr,1493; BrAg, 0gr,0967. — Trouvé : Br 0/0, 27,56.

c) Dosage de soufre : S. P., 0gr,2600; SO^4Ba, 0gr,3126. — Trouvé : S 0/0, 16,52.

Ces analyses cadrent très bien avec les nombres que demande une dibromodiphénylène sulfone disulfonée. En effet, calculé pour $C^{21}H^4O^8S^3Br^2Na^2$: Na 0/0, 8,12; Br, 27,68; S 0/0, 16.61. Eu résumé, le rendement en sulfone disulfonée est de 13,5 0/0, et en acide disulfonique, de 73 0/0.

Démonstrations de formules de constitution de quelques dérivés sulfonés du dibromodiphényle.

A. — *Acide dibromodiphényl-mono-sulfonique.*

Dans l'expérience de sulfonation du dibromodiphényle avec de la chiorhydrine sulfurique en milieu chloroformique, nous avons isolé un acide mono-sulfonique, dont nous avons fait connaître les sels de sodium et de calcium, sans toutefois démontrer sa formule de constitution. Pour caractériser ce produit d'une manière plus précise que par les analyses élémentaires, nous avons préparé successivement le sulfochlorure et la sulfamide, en suivant les techniques habituelles déjà mentionnées précédemment. Nous ne décrirons ici que les propriétés caractéristiques de ces deux substances.

1. *Dibromodiphényl-mono-sulfochlorure.* — Insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, il se dissout légèrement dans le chloroforme et l'acide acétique à chaud, facilement dans le benzène bouillant, et instantanément dans l'acétone à froid. La solubilité trop grande et la résinilication à chaud dans ce dernier solvant nous font préférer le benzène, duquel le sulfochlorure se sépare en grosses écailles cristallines incolores, presque transparentes. C'est un corps qui fond nettement à 131°. Ce point de fusion, ainsi que l'aspect cristallin, joints aux analyses, concordent avec les propriétés du 4.4'-dibromodiphényl-2-sulfochlorure, qui fond exactement à cette température, et qui provient de l'acide benzidine-3-sulfonique, dont la constitution a été bien démontrée. L'identité est affirmée par la preuve du mélange. Il n'y a aucun abaissement du point de fusion.

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., $0^{gr},1910$; SO^4Ba, $0^{gr},1113$. — Trouvé : S 0/0, 8,0. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2SClBr^2$: S 0/0, 7,8.

b) Dosage des halogènes : S. P., $0^{gr},1681$. — Trouvé : ClAg + BrAg = $0^{gr},2150$. — Calculé : ClAg + BrAg = $0^{gr},2128$.

2. *Dibromodiphényl-monosulfamide.* — L'identité du sulfochlorure préparé par sulfonation du dibromodiphényle avec celui dérivant de l'acide benzidine-3-sulfonique étant établie, nous devons nous attendre à l'identité des deux sulfamides provenant des deux sulfochlorures. En effet, les deux sulfamides sont solubles dans l'eau et l'alcool, et cristallisent facilement de l'alcool à 50 0/0 sous forme de très fins cristaux. Leur point de fusion, ainsi que celui du mélange, est respectivement 200°. En conclusion, le produit obtenu par sulfonation du dibromodiphényle est l'acide 4.4'-dibromodiphényl-3-sulfonique.

Dosage d'azote : S. P., $0^{gr},2231$; N = $7^{cc},5$; t = $23°,5$; P = $746^{mm},9$; T = $23°,5$. Trouvé : N 0/0, 3,66. — Calculé pour $C^{12}H^9O^2SBr^2N$: N 0/0, 3,58.

B. — *Acide dibromodiphényl-disulfonique.*

De même que l'acide mono-sulfonique est caractérisé par son sulfochlorure et sa sulfamide, de même on peut caractériser l'acide disulfonique par des dérivés analogues. Ici, nous pouvons prévoir

par pur raisonnement que l'acide que nous avons en main doit être l'acide 4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfonique, car nous avons établi que dans la mono-sulfonation du dibromodiphényle, le groupement SO^3 se place en ortho par rapport à l'atome de brome. Le deuxième groupe sulfo doit entrer dans une position voisine du brome; mais lorsqu'un noyau benzénique bromé est déjà sulfoné, celui-ci devient résistant à l'action d'une substitution directe plus avancée, alors que l'autre noyau est libre, et il a une tendance plus facile à accepter un groupe sulfonique.

Nous sommes donc amenés à avoir ou bien l'acide 4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfonique, ou bien son isomère 3.5'. La conception mécanique de Mills (11) actuellement acceptée par la plupart des chimistes, nous indique tout de suite qu'il se formera la forme symétrique 3.3', Car, en général, pour qu'une isomérie se produise chez les dérivés diphényliques, il est indispensable d'avoir au moins trois substituants en ortho par rapport à la liaison diphénylique, et ces trois substituants doivent être assez volumineux pour empêcher la rotation libre des deux noyaux benzéniques autour de l'axe commun constitué par la liaison.

Or, dans le cas de l'acide 4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfonique, nous n'avons aucun substituant situé en ortho de la liaison diphénylique, et par conséquent, la rotation ne peut jamais être empêchée : de là, non-existence d'isomérie.

D'ailleurs, jusqu'à aujourd'hui, on n'a jamais trouvé d'isomères — spatiaux et optiques — dans les dérivés diphényliques n'ayant au moins trois *o*-substituants de la liaison diphéuylique (12). Nous avons transformé cet acide dibromodiphényl disulfonique en question en sulfochlorure et en sulfamide, qui sont tout à fait identiques aux dérivés caractéristiques (sulfochlorure et sulfamide) de l'acide 4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfonique préparés à partir de la benzidine-3.3'-disulfonée dont nous connaissons certainement, comme nous l'avons indiqué précédemment, la formule de constitution.

1. *Dibromodiphényl-4.4'-disulfochlorure.*

Analyses. — *a*) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1921; SO^4Ba, 0gr,0177. — Trouvé : S 0/0, 12,66. — Calculé pour $C^{12}H^6O^4S^2Cl^2Br^2$: S 0/0, 12,57.
b) Dosage des halogènes : S. P., 0gr,1824. — Trouvé : $ClAg + BrAg =$ 0gr,2377. — Calculé : $ClAg + BrAg = 0{,}2396$.

Ce sont des cristaux solubles dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique, et fusibles à 210°, point de fusion tout à fait identique à celui du 4.4-dibromodiphényl-3.3'-disulfochlorure. (Nous avons fait la preuve du mélange entre ce corps et le disulfochlorure provenant de l'acide benzidine-disulfonique-3.3' d'une part, et d'autre part, avec celui qui s'est produit directement au cours de la sulfonation par projection du dibromodiphényle sur de la chlorhydrine sulfu-

(11) Mills, *Chem. and Ind.*, 1926, t. 45, p. 864.
(12) Il serait opportun de tenter cependant la séparation en isomères optiques de ce produit, le résultat négatif éventuel viendrait à l'appui de la théorie de Mills.

rique, et nous avons observé entre ces trois corps, la constance des points de fusion.)

2. *Dibromodiphényl-4.4'-disulfamide.* — Elle fond à 332° et se montre identique à la 4.4'-dibromodiphényl-3.3'-disulfamide.

Dosage d'azote : S. P., 0gr,1566 ; N = 8cc,8 ; t = 15° ; P = 737mm,5 ; T = 17°,5. — Trouvé : N 0/0, 6,31. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4S^2Br^2N^2$: N 0/0, 6,0.

C. — *Dibromodiphénylène sulfone.*

La dibromodiphénylènesulfone synthétisée à partir du 4.4'-dibromodiphényle n'a jamais été décrite dans la littérature chimique (13). Pour établir la formule de constitution de cette dibromodiphénylènesulfone obtenue au cours de la sulfouation du dibromodipbényle avec de l'oléum, nous passons au dérivé diaminé en substituant les deux atomes de brome par deux radicaux aminogènes. Nous devons retrouver la benzidine sulfone que Griess et Duisberg (14) ont préparée par sulfonation directe de la benzidine.

Ces auteurs ont fait connaître que, par l'enlèvement des deux groupes aminogènes dans la benzidine sulfone, il se forme la diphénylène sulfone identique à celle synthétisée par Stenhouse (15) puis Gräebe (16), en oxydant le diphénylène sulfure. Malheureusement ces auteurs n'ont pas donné d'analyse, de sorte que, même si l'identité est établie entre la benzidine sulfone de Griess et Duisberg et notre diaminodiphénylène sulfone (par la substitution des deux atomes de brome par des radicaux NH^2) l'épreuve n'est pas suffisante pour affirmer la constitution de notre dibromodiphénylène sulfone. Dans notre cas, comme dans le cas de Griess et Duisberg, la position des deux groupements aminogènes est tout à fait sûre, puisque nous sommes partis de 4.4'-dibromodiphényle (à moius qu'il n'y ait une transposition pendant l'opération, ce qui est peu probable dans ces conditions), ce n'est donc que le groupement SO^2 dont la position reste à déterminer.

A cet effet, nous avons préparé d'abord une diaminodiphénylène sulfone, que nous avons caractérisée par les dérivés dibenzoylé et diacétylé; ensuite une diphénylène sulfone par l'enlèvement des deux groupes aminogènes. Or, cette sulfone est identique à la diphénylène sulfone depuis longtemps connue (*loc. cit.*), mais dont la formule de constitution a été démontrée depuis une dizaine

(13) En réalité, Courtot et Tchang Han Liang (*C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624) ont obtenu, par bromuration du sulfure de diphénylène et oxydation ultérieure, une dibromodiphénylène sulfone à laquelle ils attribuent en se basant uniquement sur des résultats observés par MM. Courtot et Pomonis, la formule correspondant à celle de notre dérivé. Mais des expériences encore inédites, exécutées au laboratoire du Prof. Courtot, tendent à établir que, dans les produits de Tchang Han Liang et de Pomonis, la substitution n'a pas lieu en para de la liaison diphénylique, mais en *m.m'*. Du reste, nos résultats montrent nettement qu'il existe une différence entre notre produit et celui de Tchang Han Liang.

(14) Griess et Duisberg, *Ber.*, 1889, t. 22, p. 2465.

(15) Stenhouse, *Ann.*, 1870, t. 156, p. 334.

(16) Graebe, *Ann.*, 1874, t. 174, p. 185.

d'années seulement : d'une part, par fusion alcaline (17) la diphénylèae sulfone donne naissance au 2-hydroxydiphényle, et d'autre part, elle provient de l'oxydation du diphénylène sulfure qui est synthétisé par la cyclisation du 2.2'-dioxydiphényle (18), obtenu lui-même par fusion alcaline de l'oxyde de diphénylène (19).

1. *Diaminodiphénylène sulfone.*

Mode opératoire. — 10 gr. de dibromodiphénylène sulfone pure (F. = 315°) sont traités avec 30 cm³ d'ammoniaque à 22 0/0 et 3 gr. de chlorure cuivreux, en tube scellé à 250°, pendant 10 heures. En ouvrant le tube, on observe de longues aiguilles brun-verdâtre très brillantes, collées sur la paroi du verre. On les essore, on les reprend dans un bécher, on les concasse et les lave avec de l'ammoniaque concentré, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de sel de cuivre — disparition de coloration verte — et on lave finalement sur l'essoreuse avec de l'eau. On dissout ensuite le résidu avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 à chaud (le chlorhydrate s'y dissout assez facilement) et on reprécipite la sulfone avec de la soude caustique à 50 0/0. Pour recristalliser la diaminodiphénylène sulfone, on la dissout dans l'alcool bouillant, et on chauffe avec du noir animal (20) pendant un quart d'heure; au bout de deux à trois recristallisations, on obtient de petites aiguilles jaunes brillantes, fusibles à 327-328°. C'est un produit qui est insoluble dans la plupart des dissolvants organiques, et modérément soluble dans l'alcool, dans lequel il présente une fluorescence jaune verdâtre. A partir de 10 gr. de dibromodiphénylène sulfone, nous avons obtenu 4gr,6 de dérivé diaminé, ce qui correspond à un rendement de 72 0/0.

Analyses. — *a*) Dosage de carbone et d'hydrogène : S. P., 0gr,1662; CO^2, 0gr,2473; H^2O, 0gr,0435. — Trouvé : C 0/0, 58,04; H 0/0, 4,19. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^2SN^2$: C 0/0, 58,54; H 0/0, 4,07.

b) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1112; SO^4Ba, 0gr,1102. — Trouvé : S 0/0, 13,2. — Calculé : S 0/0, 13.

2. *Diacétyl-diaminodiphénylène sulfone.*

Mode opératoire. — Lorsqu'on laisse digérer de la diaminodiphénylène sulfone dans un excès d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium à 95° pendant 2 heures, on obtient le dérivé diacétylé qui cristallise dans l'acide acétique bouillant en petits dépôts jaune-verdâtre, fusibles à 406-407° (corr.), et insolubles dans la plupart des solvants ordinaires.

(17) WEISSGERBER et KRUBER, *C.*, 1920, t. 4, p. 611.
(18) Otto LANGE, A. WENNENBERG et M. WIDMANN, *C.*, 1921, t. 2, p. 265 (D. R. P. 330, 833).
(19) *C.*, 1921, t. 2, p. 265 (D. R. P. 330, 833).
(20) Sans le traitement au noir animal, le produit est brun-noirâtre d'une part, d'autre part, il ne cristallise que très difficilement.

3. *Dibenzoyl-diaminodiphénylène sulfone.*

Mode opératoire. — Dans un petit ballon portant un tube à dégagement, on fait réagir 2 gr. de diaminodiphénylène sulfone avec un excès de chlorure de benzoyle en milieu toluénique, et on ajoute du carbonate de potassium. On chauffe le tout au B.-M. bouillant, en l'agitant de temps à autre ; au bout de 2 h., on essore le produit, on le lave à l'eau et à l'alcool, et on le dissout dans du nitrobenzène d'où il cristallise en cristaux blanc-jaunâtre pulvérulents. C'est un corps insoluble dans la plupart des dissolvants ; il est fusible à 413-414° (corr.).

Dosage de carbone et d'hydrogène : S. P., 0gr,0963 ; CO^2, 0,2396 ; H^2O, 0gr,0362. — Trouvé : C 0/0, 67,86 ; H 0/0, 4,1. — Calculé pour $C^{26}H^{18}O^4SN^2$: C 0/0, 68,72 ; H 0/0, 3,96.

4. *Diphénylène sulfone.*

Mode opératoire. — Nous avons empâté 3gr,7 de diaminodiphénylène sulfone dans 15 cm³ d'acide sulfurique à 95 0/0 ; nous avons dilué la pâte par 5 cm³ d'eau. La diazotation se fait à 0° en introduisant goutte à goutte une solution saturée de nitrite de sodium en suivant d'une part la coloration du papier iodo-amidonné, et d'autre part la solubilité du diazo dans l'eau. Une goutte de la solution diazotée se dissout facilement et complètement dans l'eau sans laisser de flocon lorsque la diaminodiphénylène sulfone a complètement disparu. Nous versons cette solution dans 5 fois son volume d'alcool à 98 0/0 ; un dégagement vif d'azote a lieu même à la température ordinaire. La réaction est achevée par un chauffage au B.-M. pendant une 1/2 heure. Nous essorons cette solution pour séparer les impuretés ; nous diluons le filtrat avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Nous séparons alors le précipité orangé, nous le dissolvons dans du benzène, et nous obtenons de petites aiguilles très fines, ayant une teinte légèrement rose. Le produit est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le benzène. Le point de fusion est de 232°-232°,5.

Analyses. — *a*) Dosage de carbone et d'hydrogène : S. P., 0gr,1404 ; CO^2, 0,3415 ; H^2O, 0gr,0507. — Trouvé : C 0/0, 66,34 ; H 0/0, 4. — Calculé pour $C^{12}H^8O^2S$: C 0/0, 66,67 ; H 0/0, 3,7.

b) Dosage de soufre : S. P., 0gr,1383 ; SO^4Ba, 0gr,1525. — Trouvé : S 0/0 15,1. — Calculé : S 0/0, 14,8.

Ces quatre corps : diaminodiphénylène sulfone, dérivés benzoylé et acétylé, et diphénylène sulfone, sont identiques aux produits préparés par MM. Courtot et Evain (21).

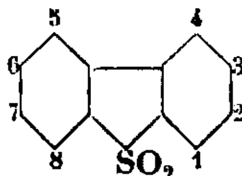
D. — *Discussion de la formule de constitution de l'acide dibromodiphénylène sulfone disulfonique.*

Il a été démontré précédemment que la dibromodiphénylène sulfone a son groupement SO^2 en position *o.o'* par rapport à la liaison

(21) MM. Ch. Courtot et R. Evain, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 527. En réalité les points de fusion de cette publication n'ont, par oubli, pas été corrigés.

diphényiique, formant ainsi un cycle pentagonal, et les deux atomes de brome se trouvent en 2.7 (22). Il a été affirmé d'autre part que la sulfonation directe du dibromodiphényle en acide sulfonique libre favorise la position voisine de l'atome de brome. (En réalité, dans le cas de la sulfone, le groupement sulfonique s'était placé en méta par rapport à l'atome de brome en donnant l'acide 4.4'-dibromodiphényl-2-sulfonique; mais celui-ci n'est pas stable, et sous l'influence de l'oléum, la déshydratation a lieu immédiatement en formant le cycle pentagonal; tout ceci explique l'obtention directe impossible d'acide 4.4'-dibromodiphényl-2, ou 2.2'-sulfonique quelles que soient les conditions d'opération.)

Or, dans la dibromodipbénylène sulfone, il n'y a que 4 positions disponibles pour d'autres substituants, ce sont les 1, 8, 3, 6, puisqu'il est fort peu probable que la liaison diphénylique reprenne son pouvoir d'orientation en faveur des positions 4 et 5. Les groupes sulfoniques ne pourraient pas se placer en 1, 8, parce qu'il y a



entre ces deux positions déjà un groupement SO^2 négatif qui devrait repousser les groupes sulfoniques de même nature. Donc, notre dibromodiphénylène sulfone sulfonée devrait avoir les groupements sulfoniques en 3 et 6 respectivement. Quoique nous n'ayons pas eu le temps de démontrer cette formule d'une manière purement chimique, ces hypothèses paraissent logiques, et permettent d'adopter provisoirement cette formule qui est fort probable *a priori*, quitte à revenir plus tard sur ce sujet pour vérifier expérimentalement nos déductions.

E. — *Discussion de la formule de constitution de la disulfone du dibromodiphényle.*

La constitution de la disulfone est encore douteuse, bien que les résultats d'analyses, très concordants entre eux, cadrent assez bien avec la bisulfone. Malheureusement, l'obtention à l'état pur de ce produit nous a été impossible, même après 6 à 7 recristallisations dans l'acide acétique, seul dissolvant dans lequel il est assez soluble; son point de fusion indéterminé (il commence à mollir vers 480°) ne donne aucune garantie de pureté; en outre, sa solubilité faible dans l'acide acétique ne nous permet pas de déterminer son poids moléculaire.

La sulfonation du *p.p'*-dibromodiphényle nous a fait connaître : 1° Un acide monosulfonique en 3; 2° un acide disulfonique; ces deux composés ont été caractérisés par les sulfochlorures et sulfamides, et l'identité est établie avec les produits synthétisés en partant de benzidines sulfonées de constitutions bien connues; 3° une dibromodiphénylène sulfone, dont la constitution est systé-

(22) Numération du diphénylène sulfuré.

matiquement démontrée; 4° une sulfone disulfonée et enfin 5° une disulfone dont la formule reste à déterminer.

Cette étude nous montre que l'atome de brome oriente en ortho le groupe sulfonique, mais cependant qu'il se forme une certaine proportion de dérivé métasulfoné, mais celui-ci, dans les conditions d'expérience, n'est pas stable, et sous l'influence de l'acide en excès, il se cyclise pour donner une diphénylène sulfone dibromée.

Les dérivés sulfonés en 2 des 4.4'-dihalogènediphényles pourront être formés en ouvrant la benzidine sulfone de Griess et Duisberg, — dont on aura au préalable remplacé les groupes aminogènes par des halogènes —, au moyen des alcalis caustiques. C'est ce qui constituera l'objet de notre prochaine communication.

Disons, pour terminer, que la sulfonation du 4.4'-dinitrodiphényle conduit à un colorant au soufre, cachou, mais dans aucun cas, ne nous a donné un dérivé sulfoné.

Dans cette molécule, comme d'ailleurs dans le benzène et le naphtalène, la présence de deux groupes nitrés est un obstacle considérable à la sulfonation.

N° 83. — Action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalins; par A. P. ROLLET et L. ANDRÈS.

(16.5.1931.)

L'acide borique donne avec les bases de très nombreux sels. La manière d'écrire les formules en anhydride borique et oxyde basique, manière qui a été proposée par plusieurs auteurs, nous a semblé la plus commode; aussi l'avous-nous adoptée ainsi que le système de nomenclature qui s'en inspire directement. Par exemple le sel $B^2O^3.K^2O$ sera le monoborate de potassium, $2B^2O^3.K^2O$ le diborate, $5B^2O^3.K^2O$ le pentaborate.

D'une façon générale, les auteurs ont préparé un grand nombre de borates alcalins tant par voie sèche que par voie humide. Dans le premier cas l'analyse thermique rend des services et met bien en évidence la formation de borates cristallisés jusqu'aux environs de la composition $2B^2O^3.M^2O$. Pour une teneur plus grande en anhydride borique on se trouve généralement en présence de verres. Aussi la caractérisation des borates riches en anhydride borique est-elle très délicate. M. Le Chatelier (1) a obtenu cependant les tétraborates $4B^2O^3.M^2O$.

Nous avons mis sur pied une méthode qui nous a permis de mettre en évidence la formation de composés définis dans des conditions expérimentales particulières. L'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalins au-dessus de 100° en présence de vapeur d'eau, donne naissance au boratele plus acide stable dans les conditions de l'expérience.

§ 1. — Le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide borique est connu depuis longtemps. Dès 1829, Tate (2) signale que le

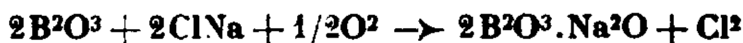
(1) Le Chatelier, *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 35.
(2) Tate, *Quart. J. chem. Soc.*, 1859, t. 12, p. 160.

chlorure de sodium est décomposé par l'acide borique au rouge sombre. La réaction ne peut aller cependant très loin, car l'acide borique se déshydrate rapidement et l'anhydride borique ne réagit pas en absence d'eau.

C'est H. N. Warren (3) qui, le premier, utilise un courant de vapeur d'eau surchauffée. Il constate ainsi que l'acide chlorhydrique se dégage à partir de 140°. Vers 200° la réaction devient rapide et donne un rendement de 15 0/0, que l'auteur calcule en admettant la formation du borate : $2B^2O^3.Na^2O$. A 1000° la réaction serait complète.

Levi et Garavini (4) expliquent le rendement de 15 à 16 0/0 en admettant un équilibre du système BO^3H^3-ClNa-$2B^2O^3.Na^2O$; la décomposition de ClNa devient plus difficile et finit par s'arrêter quand la proportion de $2B^2O^3.Na^2O$ augmente.

A partir de 500°, et en absence de vapeur d'eau il y aurait production d'un peu de chlore libre :



$$2B^2O^3 + 2ClNa + 1/2O^2 \rightarrow 2B^2O^3.Na^2O + Cl^2$$

Aucun travail expérimental n'a été trouvé dans la littérature scientifique au sujet de l'action de l'acide borique sur les nitrates alcalins.

Nous avons repris l'étude de la réaction de l'acide borique sur les chlorures alcalins. Par la suite, nous avons étendu la réaction aux nitrates. Le but de ce travail était en particulier de déterminer le borate qui prend naissance. Les auteurs qui viennent d'être cités ont admis la formation de diborate sans pouvoir légitimer leur choix, et bien que le borax soit le borate de sodium le mieux connu, il n'y a aucune raison pour écarter sans preuve toute idée relative à l'existence, au cours de la réaction d'un autre sel de l'acide borique.

§ 2. *Dispositif expérimental.* — Nous avons utilisé différents montages, selon la température à atteindre pendant la réaction.

1° *Températures de 100 à 200°.* — L'appareil, très simple (*fig.* 1), se compose d'un ballon de verre Pyrex de 300 cm³ muni d'une large tubulure latérale. Ce ballon contient de 10 à 40 gr. du mélange des corps mis à réagir.

Les ballons à fractionner ordinaires ne se prêtent pas à cette expérience, la tubulure latérale, trop étroite, peut être obstruée par l'acide borique sublimé. La vapeur arrive par un tube qui débouche dans la partie centrale du ballon. Un thermomètre, en contact avec le fond et par conséquent avec les produits mis en œuvre, permet de contrôler la température. A la tubulure latérale est adapté un réfrigérant Liebig qui débouche par un tube effilé dans une capsule où se fait le titrage de l'acide entraîné ; une burette contenant la soude titrée est montée au-dessus de la capsule. La vapeur est produite dans une petite chaudière chauffée intérieurement par une résistance de nichrome. Un rhéostat et un

(3) Warren, *Chem.*, N. 1898, t. 67, p. 244.
(4) Levi et Garavini, *Gazz.*, 1911, t. 41, I. 756.

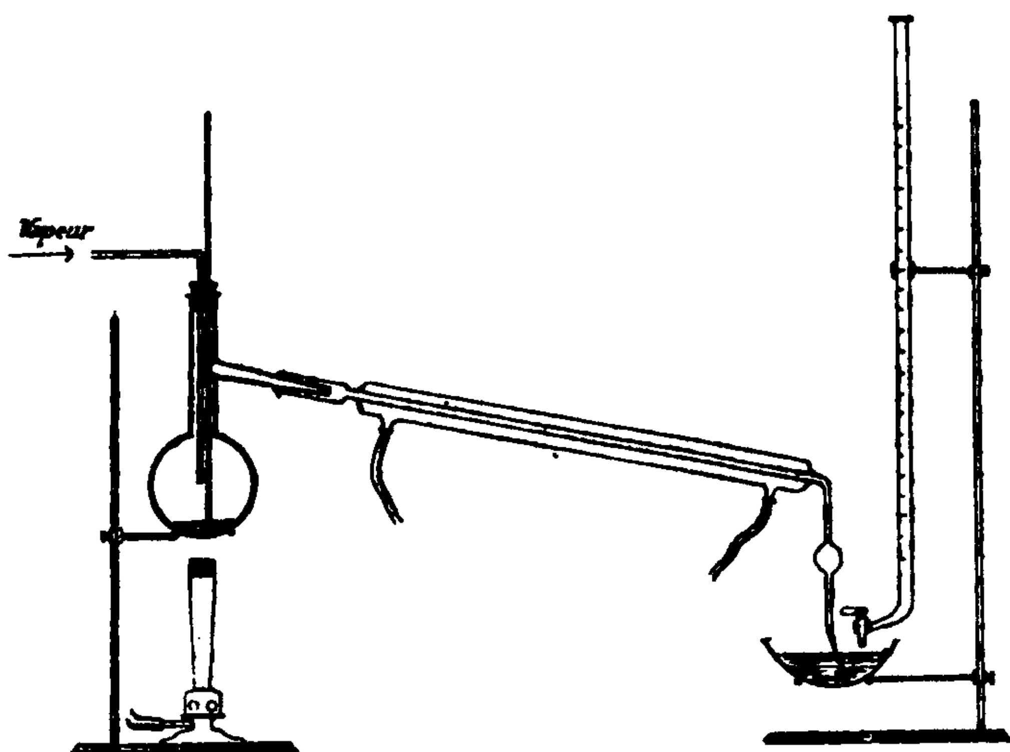


Fig. 1.

ampèremètre en série sur la résistance électrique de la chaudière permettent de régler et de contrôler le débit de la vapeur.

Eventuellement on peut intercaler un surchauffeur entre la chaudière et le ballon. Il est constitué par un tube de cuivre enroulé en spirale et chauffé par un bec de gaz. Un cône de tôle de fer le recouvre extérieurement. Un filtre en coton de verre permet d'éviter toute projection d'oxyde de cuivre.

2° *Températures de 100 à 600°.* — L'appareil ne diffère du précédent que par la substitution d'un tube de verre Pyrex au ballon. La vapeur est surchauffée. Le chauffage du tube est réalisé par un bec Méker, qui dans quelques cas cependant est remplacé par un petit four électrique. La substance en pastilles est mise dans une nacelle que l'on introduit dans le tube. Le tube est raccordé au réfrigérant par une large tubulure latérale. Les bouchons en caoutchouc (joints pour réfrigérant, bouchon portant le thermomètre) sont protégés par un serpentin de plomb parcouru par de l'eau.

§ 3. *Conduite d'une expérience à des températures comprises entre 100° et 200°.* — Le sel à étudier et l'acide borique sont introduits en solution aqueuse dans le ballon. Le chauffage provoque une ébullition énergique et la cristallisation en masse du mélange intime des corps mis en œuvre. La réaction est très facile à suivre; en effet, il suffit de titrer à des intervalles réguliers l'acide chlorhydrique entraîné par la vapeur d'eau dans le distillat. On utilise une liqueur de soude normale en présence d'hélianthine. L'acide borique, entraîné lui aussi, est sans action sur cet indicateur. Pour doser l'acide borique il suffit de séparer la fraction du distillat, d'y

ajouter de la glycérine neutre et de la phénolphtaléine et de titrer par la soude; la faible coloration jaune provenant de l'hélianthine ne gêne pas.

On peut ainsi tracer deux courbes en prenant comme ordonnée le nombre de cm³ de soude normale correspondant au titrage de l'acide chlorhydrique et à celui de l'acide borique, et comme abscisse le temps. La courbe « acide chlorhydrique » peut être tracée avec des points obtenus de minute en minute. La courbe « acide borique » est déterminée par des points qui sont espacés de dix minutes dans la plupart des cas.

Le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé avant la fin de l'entraînement de l'acide borique (cas d'un excès d'acide borique) ou très sensiblement en même temps comme c'est le cas pour un excès de chlorure. Il arrive un moment où rien ne vient avec l'eau qui se condense dans le réfrigérant. La réaction est terminée.

On peut alors calculer à partir des masses des produits mis en œuvre et d'après l'acide chlorhydrique déplacé la formule du borate qui a pris naissance. Pour fixer les idées désignons par P le poids de ClK employé. Soit p le nombre de cm³ de soude normale utilisée pour neutraliser l'acide chlorhydrique dégagé. Soit M le poids d'acide borique mis en réaction et m le nombre de cm³ de soude normale utilisé pour neutraliser l'acide borique qui s'est échappé. Il reste donc dans le résidu :

$$P - \frac{74,5}{1000} \cdot p \text{ gr. de chlorure non transformé}$$

$$\frac{74,5}{1000} \cdot p \text{ gr. de chlorure transformé en borate}$$

$$M - \frac{62}{1000} \cdot m \text{ gr. d'acide borique fixé}$$

La formule du borate sera facilement obtenue :

$$\frac{\frac{1000}{62} \cdot M - m}{p} = \frac{B^2O^3}{K^2O}$$

Le calcul a toujours été vérifié par l'analyse chimique et trouvé suffisamment exact. Il a surtout été appliqué pour déterminer la composition du mélange à un moment quelconque au cours de la réaction, sans arrêter l'expérience pour faire l'analyse du résidu.

Nous étudierons successivement l'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates de potassium, de rubidium, de cœsium et de lithium. Le cas du chlorure et du nitrate de sodium sera considéré en dernier lieu.

Acide borique et chlorure de potassium.

§ 4. — Nous allons d'abord exposer les résultats obtenus entre *les températures de 100° et de 200°*. Le chlorure de potassium utilisé est du chlorure vendu pur que nous avons purifié encore

par recristallisation. L'acide borique de son côté a été recristallisé deux fois.

Quand on traite un mélange d'acide borique et de chlorure de potassium compris entre les rapports moléculaires $BO^3H^3 : ClK =$ 0,7 et 10, la réaction est toujours incomplète comme nous le verrons plus loin. Au moment où le dégagement d'acide chlorhydrique cesse, il reste toujours de l'acide borique et du chlorure qui n'ont pas réagi l'un sur l'autre. Au contraire avec une proportion de chlorure inférieure à $BO^3H^3 : ClK = 0,7$, au moment où ClH cesse de se dégager, l'entraînement de BO^3H^3 cesse aussi. Le résidu ne contient plus que le borate et le chlorure en excès. Dans le cas d'une proportion supérieure à 10, l'acide du chlorure est déplacé rapidement et à peu près complètement (98 à 99 0/0).

a) *Cas d'an excès de chlorure de potassium.*

Nous allons d'abord envisager le cas d'un excès de chlorure (rapport inférieur à 0,7). L'expérience est réalisée dans l'appareil à ballon déjà décrit. On constate le départ de l'acide chlorhydrique dès une température voisine de 105 ou de 107°. Le départ est d'abord très lent, la solution dépose des cristaux et se prend en masse. Aux environs de 120° le départ s'accélère et devient rapide. L'allure de la réaction est représentée par la courbe de la *figure* 2. La marche de la température est aussi indiquée (pointillé). La courbe en trait discontinu correspond au titrage de l'acide borique. La réaction est complètement terminée au bout de 45 minutes environ et il ne vient plus ni acide chlorhydrique, ni acide borique.

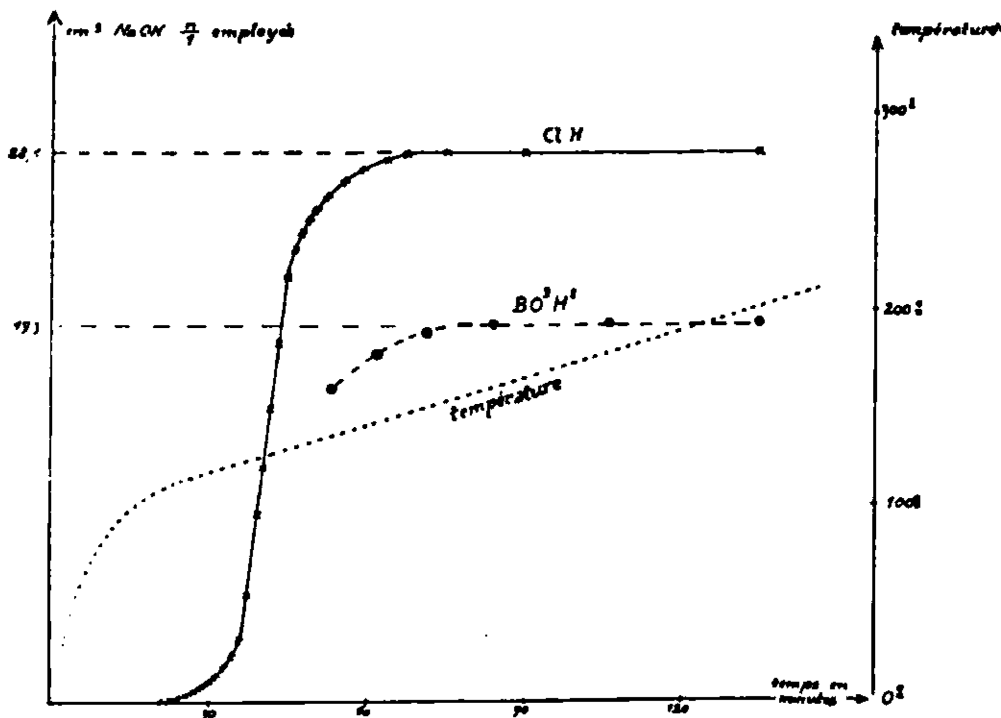


Fig. 2.

Pour cette expérience nous avons employé un mélange de 24 gr.

de chlorure et de 10 gr. d'acide borique, ce qui fait un rapport moléculaire de $BO^3H^3 : ClK = 0,5$.

Calcul de la composition du résidu.

10 gr. BO^3H^3 = 1000 : 62 × 10 =	161,3	cm³	NaOH *n*
BO^3H^3 recueilli dans le distillat	19,3	—	—
BO^3H^3 entré en réaction	142,0	—	—
ClH dégagé	28,1	—	—

$$B^2O^3 : K^2O = 142,0 : 28,1 = 5,05$$

Le borate qui s'est formé pourra s'écrire : $5B^2O^3.K^2O$.

Analyse du résidu. — Le résidu est constitué par le chlorure de potassium et par un borate de potassium.

L'analyse est faite par titrage : 11cc,1 ClH *n* correspond à K^2O; 55cc,3 NaOH *n* correspond à B^2O^3; $B^2O^3 : K^2O = 55,3 : 11,1 = 4,98$. Formule du borate : $5B^2O^3.K^2O$.

Cette expérience a été reproduite un nombre considérable de fois avec des proportions de chlorure et d'acide borique différentes. Les résultats ont toujours été identiques à ceux qui viennent d'être indiqués.

b) *Cas d'un excès d'acide borique.*

L'expérience est conduite comme la précédente. Le mélange est dans le rapport de 10 molécules d'acide borique pour 1 de chlorure de potassium, soit 10 gr. BO^3H^3 et 1gr,2 ClK. Si la totalité du chlorure de potassium est transformée, nous devons constater un dégagement d'acide chlorhydrique correspond[1] à 1000 : 75,5 × 1,2 = 16cc,1 de soude normale. Nous obtenons en réalité 15cc,9, c'est-à-dire un rendement en chlorure transformé de 98,5 0/0.

Au moment où cesse tout départ d'acide chlorhydrique, l'acide borique continue à se dégager (*fig.* 3). En prolongeant l'expérience pendant 6 heures, on constate que l'acide borique cesse alors d'apparaître dans l'eau condensée.

D'après l'acide borique ayant échappé à la réaction : 80cc,1 NaOH*n*, on peut calculer l'acide fixé sur le résidu, soit 161,2 — 80,1 = 81cc,1. Le rapport $B^2O^3 : K^2O$ du résidu est donc de 81,1 : 15,9 = 5,1. L'analyse du produit donne : $5B^2O^3.K^2O$.

Nous sommes donc bien en présence des mêmes résultats que dans le cas précédent : il s'est formé du pentaborate de potassium.

c) Dans l'expérience qui vient d'être décrite on voit que 98,5 0/0 du chlorure sont transformés en borate; nous avons fait une série d'essais en diminuant la valeur du rapport $BO^3H^3 : ClK$; voici les résultats obtenus :

$BO^3H^3 : ClK$	0/0 ClK transformés en borate	$BO^3H^3 : ClK$	0/0 ClK transformés en borate
10	98,5	7	91,1
9	98,2	6	82,0
8	97,4	5	70,0

Cette baisse de rendement en chlorure transformé peut être due à deux causes :

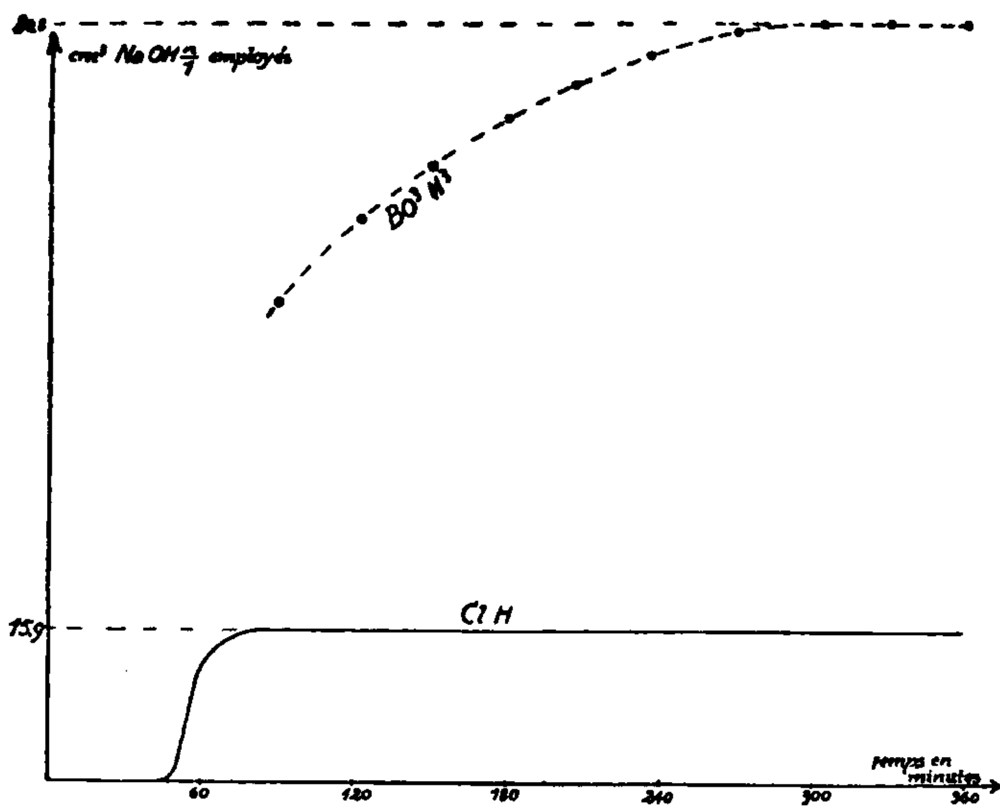


Fig. 8.

1° Quand le dégagement de l'acide chlorhydrique cesse, il reste cependant de l'acide borique libre et du chlorure encore indemne. Il y a donc insuffisance de contact, ce qui est tout naturel, la réaction se produisant en milieu hétérogène. On peut éviter cet inconvénient en prenant des proportions très fortes d'acide borique. Avec un rapport moléculaire BO^3H^3 : ClK = 20 on obtient un rendement en chlorure transformé de 99 0/0 et avec le rapport BO^3H^3 : ClK = 50 on arrive à 99,5 0/0;

2° Quand le rapport BO^3H^3 : ClK est inférieur à 8, l'acide borique, en se sublimant au cours de la réaction, mène à une proportion BO^3H^3 : ClK inférieure à 5 au moment où cesse le dégagement de l'acide chlorhydrique. Le pentaborate étant le terme de la réaction, le rendement ne peut donc être égal à 100 0/0.

Revenons à la première des deux causes de baisse de rendement : il y a contact imparfait dans la masse solide entre le chlorure et l'acide borique. Les rendements indiqués un peu plus haut sont relatifs à des expériences où la température a été poussée à 200°. Si la température ne monte qu'à 150°, le rendement est un peu inférieur, et baisse plus rapidement avec une proportion croissante de chlorure. A 150° par exemple, et avec le rapport moléculaire BO^3H^3 : ClK = 10, on a 95,7 0/0, avec 20 on a 98 0/0 et avec 50 on retrouve 99,2 0/0. De même une notable élévation de température augmente un peu le rendement. A 600°, avec le rapport 7, on obtient 95 0/0.

Le contact entre les produits de la réaction semble donc favorisé par une élévation de température, liée peut-être à la sublimation

plus rapide de l'acide borique qui se déplace dans la masse solide où se produit la réaction.

Un autre procédé permet d'améliorer le contact et partant d'augmenter le rendement. Le fait d'humecter la masse solide à un moment donné de la réaction permet de chasser rigoureusement tout l'acide chlorhydrique du résidu (R[1] de 100 0/0); sous réserve bien entendu d'avoir un excès assez notable d'acide borique (rapport moléculaire $BO^3H^3 : ClK$ supérieur ou égal à 8), afin qu'au terme de la réaction, quand une partie de l'acide borique a été entraînée par le courant de vapeur d'eau, le rapport $BO^3H^3 : ClK$ soit encore supérieur à 5 (proportion du pentaborate).

Les deux courbes de la figure 4 ont été obtenues en partant d'un même poids de chlorure de potassium. La courbe 1 représente un rapport initial $BO^3H^3 : ClK = 10$, avec 3 reprises de la masse par l'eau. La courbe 2 représente un rapport initial $BO^3H^3 : ClK = 50$; une reprise par l'eau reste sensiblement sans effet : tout le chlore avait déjà été éliminé.

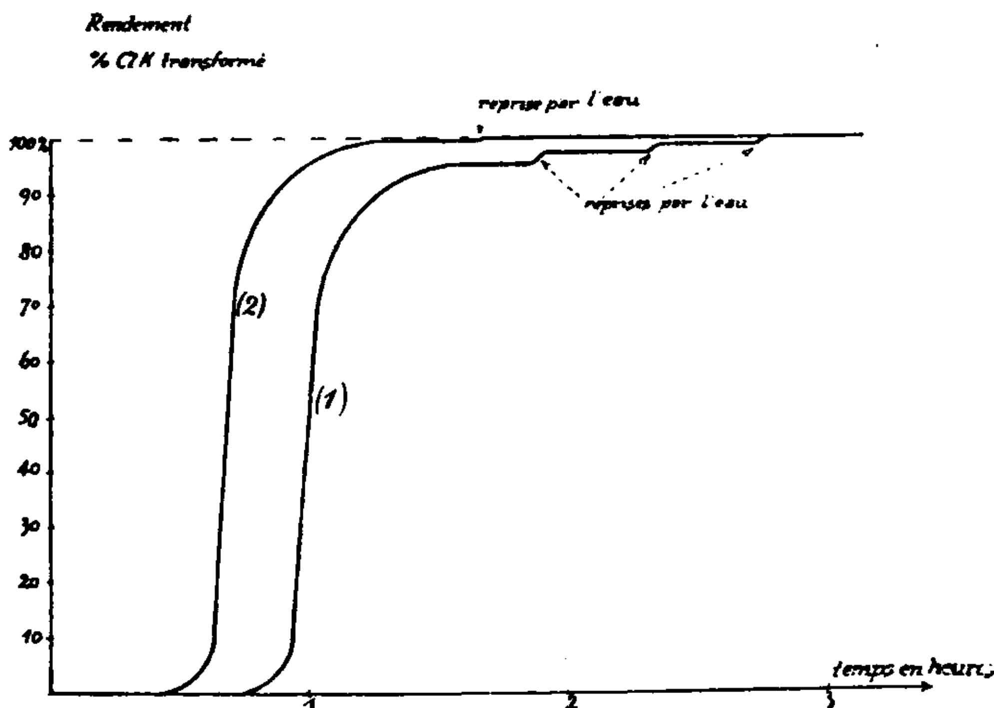


Fig. 4.

§ 5. *Action de la vapeur d'eau.* — Les résultats qui viennent d'être exposés nous permettent d'écrire la réaction suivante qui est une application des vieilles lois de Berthollet :



$$10BO^3H^3 + 2ClK \rightarrow 5B^2O^3.K^2O + 2ClH + 14H^2O$$

On voit que l'acide borique apporte bien plus d'eau qu'il n'est nécessaire. Cependant en opérant à l'air libre on verrait l'acide borique se déshydrater et la réaction s'arrêter par le fait que l'anhydride borique ne peut plus, en absence d'eau, déplacer l'acide chlorhydrique du chlorure. En vase clos, la réaction ne peut avoir lieu, car l'acide chlorhydrique resterait dans le champ de la

réaction. Il faut donc nécessairement un courant de vapeur d'eau pour entraîner l'acide chlorhydrique et empêcher la formation d'anhydride borique. D'ailleurs, au bout de peu de temps, à 120 ou 140° en présence d'une pression de vapeur d'eau égale à la pression atmosphérique, l'acide borique est à l'état d'*acide méta*, BO^2H; *en fait c'est donc lui qui agit*. A ce propos, il est curieux de noter qu'au-dessus de 107° une solution d'acide borique laisse déposer l'acide métaborique (5). C'est précisément vers cette température que commence le dégagement de l'acide chlorhydrique. Nous verrons plus loin que par action de l'acide borique sur les nitrates, c'est aussi à cette température que l'acide nitrique commence à être libéré. Déjà Levi et Garavini (6) ont indiqué que la réaction entre l'acide borique et le chlorure de sodium commence vraisemblablement au moment de la formation de l'acide métaborique.

Pour étudier l'influence de la vapeur d'eau, nous avons, dans les expériences qui suivent, remplacé la vapeur d'eau par de l'air humide, de l'air sec et du gaz carbonique; on opérait sur un mélange très riche en acide borique. (Rapport moléculaire BO^3H^3 : $ClK = 25$.) Voici les résultats obtenus :

Température	Gaz utilisé	Rend[t] en chlorure transformé
200° environ......	Vapeur d'eau	99 0/0
—	Air humide (saturé à 20°)	76
—	Air du laboratoire	66
—	Air sec (courant lent)	64
—	Air sec (courant rapide)	55
—	CO^2 sec (courant lent)	63

Les chiffres exprimant le rendement n'ont pas une valeur absolue; il suffit en effet de faire varier la vitesse du courant gazeux quand le gaz est autre que la vapeur d'eau pour obtenir des résultats différents.

Il résulte de ces expériences qu'en utilisant un courant de gaz qui n'est pas de la vapeur d'eau, on déshydrate l'acide métaborique bien avant la fin de la réaction qui de ce fait s'arrête.

§ 6. *Essais à des températures voisines de 600°*. — Pour ces essais la vapeur d'eau est surchauffée. Le mélange du chlorure et de l'acide borique, tous deux finement broyés, est fait dans les proportions voulues et pastillé par compression. Ces pastilles, mises dans une nacelle, sont introduites dans un tube en verre pyrex. Un thermomètre, placé au-dessus de la nacelle permet de suivre la température.

a) *Excès de chlorure de potassium*. — Nous partons d'un mélange de deux molécules de chlorure de potassium pour une d'acide borique. La réaction est beaucoup plus rapide qu'à des températures inférieures, elle dure 45 minutes environ à des températures comprises entre 150 et 200°; vers 600° elle est à peu près terminée en 5 minutes. La courbe en fonction du temps est analogue à celles obtenues précédemment. Mais en prolongeant l'expérience, on

(5) Sborgi et Ferri, *Atti. Linc. Mem.*, 1922, 5, t. 13, p. 586.
(6) Levi et Garavini, *Gazz.*, 1911, t. 41, I, p. 756.

constate que de l'acide chlorhydrique continue à se dégager très lentement. Il y a en même temps un léger entraînement d'acide borique. On a l'impression que la réaction ne s'arrête pas. Nous n'avons jamais pu aller jusqu'au bout (ce qui nécessiterait une centaine d'heures) par suite de la rupture des tubes de verre où se trouve le produit.

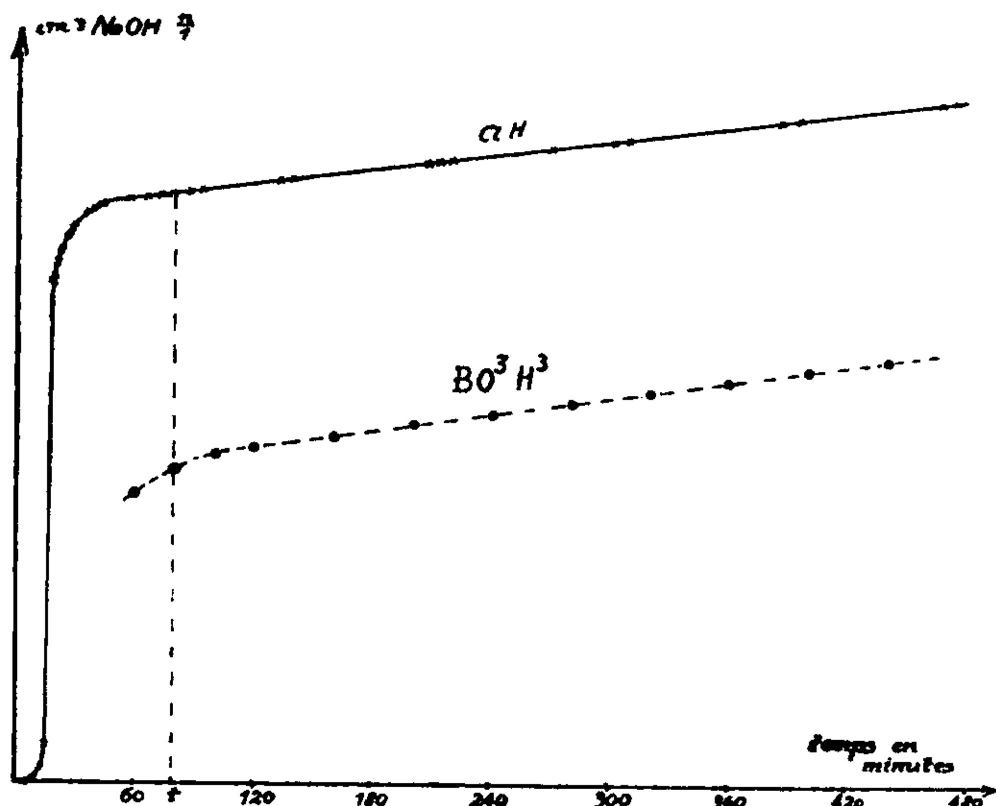


Fig. 5.

Si on fait le calcul de la composition à l'instant *t* (*fig.* 5) ou bien si on arrête une expérience à ce moment pour analyser le résidu, on tombe sur le borate de composition $5B^2O^3.K^2O$.

Nous sommes donc encore en présence du pentaborate; mais il se démolit lentement et on tend vers un borate plus basique. Cette démolition est extrêmement lente par rapport à la formation du pentaborate, et l'allure de la courbe indique bien qu'il y a deux phénomènes :

1° Formation de pentaborate;
2° Destruction de ce borate.

Par exemple: pour obtenir un rapport $B^2O^3 : K^2O = 3,3$, nous avons mis 8 heures à 600°, alors que le pentaborate était complètement formé en moins de 10 minutes.

b) *Excès d'acide borique.* — Employons un mélange de 20 molécules de BO^3H^3 pour une de chlorure de potassium. On obtient à 500° en 10 minutes un rendement en chlorure transformé de 99,2 0/0. En continuant l'expérience on constate que l'acide borique du résidu

s'élimine rapidement d'abord, puis très lentement. Cette dernière phase de la réaction est très lente et se continue longtemps. C'est comme dans le cas précédent la destruction du borate formé. Là encore la rupture du tube arrête l'expérience. L'analyse du produit au moment où le dégagement de l'acide borique change d'allure donne $B^2O^3 : K^2O = 4,9$. On est en présence du pentaborate déjà partiellement décomposé par suite de la durée de la première phase de l'opération (10 heures), correspondant au départ de l'excès de l'acide borique.

§ 7. — Dans toutes ces expériences à des températures voisines de 600° on obtient du pentaborate de potassium, qui se démolit ensuite en abandonnant de l'acide borique. Il nous a paru intéressant de traiter par la vapeur d'eau du pentaborate de potassium pur obtenu par cristallisation dans l'eau.

On constate au bout de plusieurs heures, un léger départ d'acide borique dès la température de 200°. Ce départ est extrêmement pénible et devient notable quoiqu'encore très lent vers la température de 600°; il faut alors 140 heures pour arriver à un rapport $B^2O^3 : K^2O = 2,15$. La réaction cependant peut continuer au delà car nous avons pu de même démolir partiellement du diborate de potassium pur. On tend probablement vers le monoborate $B^2O^3.K^2O$.

Le produit est toujours étalé en couche mince dans ces expériences; on n'obtient pourtant pas une masse homogène. En traitant par l'eau, une partie du borate tombe au fond du vase, tandis que l'autre flotte. Ces deux parties ont des compositions différentes.

Exemple : Partie lourde $B^2O^3 : K^2O = 3,75$
Partie flottante $B^2O^3 : K^2O = 3,03$

Acide borique et nitrate de potassium.

§ 8. — Le déplacement de l'acide chlorhydrique des chlorures par action de l'acide borique est rendu possible par la volatilité de l'acide chlorhydrique ; il est logique d'admettre que les nitrates sont de même susceptibles d'être transformés en borates, l'acide nitrique étant lui aussi volatil.

Ces vues ont été pleinement confirmées. L'acide borique agit de façon identique sur le nitrate de potassium. Les courbes du dégagement de l'acide nitrique dressées en fonction du temps entre les températures de 100 et de 150° ont la même allure que les courbes correspondantes obtenues avec les chlorures. La réaction semble même un peu plus rapide. Le départ initial de l'acide nitrique a lieu aussi un peu en dessous de 110°. Le produit qui se forme est toujours le pentaborate de potassium.

Le pentaborate de potassium est connu depuis longtemps (9). C'est une phase solide du système ternaire H^2O-B^2O^3-K^2O. Il contient alors huit molécules d'eau de cristallisation.

(9) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, 1840, t. 49, p. 460.

Action de l'acide borique sur les chlorures de rubidium et de coesium.

§ 9. — La réaction, en tout point analogue à celle donnée par le chlorure de potassium, produit le pentaborate correspondant quelles que soient les proportions d'acide borique et de chlorure. Toutefois, les pentaborates de rubidium et de cœsium paraissent plus stables vis-à-vis de la vapeur d'eau et se démolissent bien plus lentement que le borate correspondant de potassium.

Les nitrates de rubidium et de cœsium n'ont pas été traités vu leur rareté. Les chlorures de potassium, de rubidium et de cœsium se comportent identiquement; il en est certainement de même pour les nitrates.

Action de l'acide borique sur le chlorure et le nitrate de lithium.

§ 10. — *Analyse du chlorure de lithium.* En raison de la rareté du lithium, il nous a semblé utile de vérifier la pureté du chlorure employé. Pour cela, nous avons fondu du chlorure provenant de la maison Kahlbaum et déterminé par dosage du chlore la masse atomique moyenne du métal combiné.

Poids de ClLi :		1,0765 gr.
Poids de ClAg = 3,6250 gr. ;	Cl =	0,8982 gr.
	Li	0,1783 gr.

$$\frac{0,1783 \times 35,46}{0,8982} = 7,03$$

La masse atomique du lithium employé est donc de 7,03 (théorique : 6,95). Ce chiffre nous permet d'admettre que le chlorure employé est suffisamment pur. Si nous admettons par exemple que le métal constituant l'impureté est le sodium, la teneur en ClNa sera de 0,69 0/0.

Action de l'acide borique sur le chlorure de lithium à des températures comprises entre 100 et 200°.

Dans le cas d'un excès de chlorure (rapport moléculaire BO^3H^3 : ClLi = 0,5), l'acide chlorhydrique se dégage dès 107°. La réaction est extrêmement rapide et à partir de 140° il ne vient presque plus d'acide chlorhydrique ou borique. Les produits utilisés sont encore en solution aqueuse dans le ballon.

Le calcul ou l'analyse indique à ce moment (point H de la courbe de la figure 6), que l'on est en présence de pentaborate de lithium $5B^2O^3.Li^2O$.

En prolongeant la réaction, la solution du ballon finit par se prendre en masse. On constate un dégagement très lent et continu d'acide chlorhydrique qui se prolonge très longtemps. La courbe a sensiblement la même allure que celle obtenue à 600° avec le chlorure de potassium (voir *fig.* 5).

Cette décomposition du pentaborate de lithium est donc bien plus

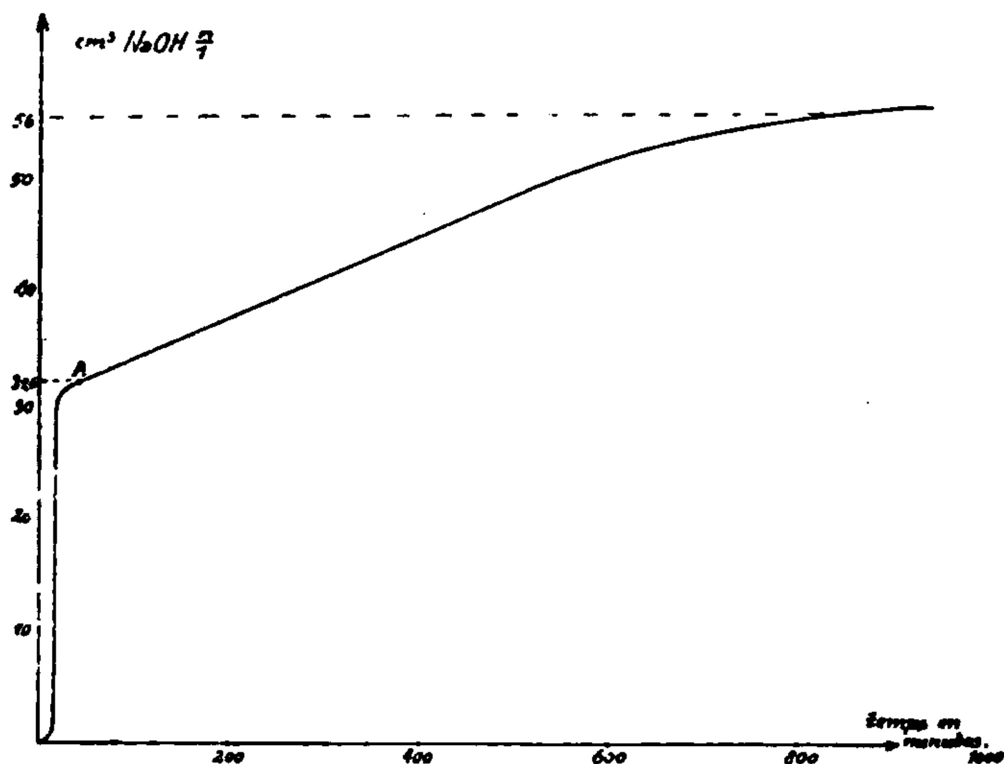


Fig. 6.

rapide que la démolition du composé correspondant du potassium ; elle a déjà lieu à une température (150°) où le pentaborate de potassium est encore très stable.

Nous avons pu prolonger une expérience jusqu'à la composition de $2,2B^2O^3.Li^2O$, mais la destruction semble bien aller plus loin. Le produit de la destruction paraît hétérogène ; il est très difficilement soluble dans l'eau, et on a toujours un résidu à peu près inattaquable par l'eau, et soluble seulement en présence d'acide. De nombreuses analyses ont été effectuées pour voir si le résidu a une composition différente de la solution. Nous avons toujours trouvé des compositions voisines ; par exemple :

Résidu : $B^2O^3 : Li^2O = 2,30$ Solution : $B^2O^3 : Li^2O = 2,37$

Il ne semble donc pas que l'on soit en présence de composés définis, l'un soluble, l'autre insoluble.

L'action de l'acide borique sur le chlorure de calcium a aussi été étudiée et nous avons constaté qu'il se produit un tétraborate de calcium $4B^2O^3.CaO$. L'allure de la réaction est en tout point analogue à celle donnée par le chlorure de lithium ; la réaction est rapide vers 130° et se produit dans une phase homogène : la solution aqueuse ; ensuite le produit formé : le tétraborate, se démolit lentement. Le résidu est insoluble dans l'eau (10).

(10) L'étude de l'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalino-terreux fera l'objet d'un prochain mémoire.

Par ses propriétés le lithium se place entre les métaux alcalins et les alcalino terreux. L'étude de l'action de l'acide borique nous conduit aux mêmes conclusions. Le chlorure de lithium se comporte vis-à-vis de l'acide borique comme le chlorure de calcium ; par contre le produit obtenu est le pentaborate de lithium comme dans le cas du chlorure de potassium.

Quand on traite le chlorure de lithium par un excès considérable d'acide borique, en partant par exemple d'un rapport $BO^3H^3 : ClLi = 50$, on chasse rapidement à 150° 99 0/0 de l'acide chlorhydrique mis en œuvre avec le sel de lithium. L'allure du phénomène est bien celle du cas du chlorure de potassium. Nous allons voir par la suite qu'il n'en est plus de même avec le chlorure de sodium.

Le nitrate de lithium préparé par l'action de l'acide nitrique sur le carbonate de lithium précipité, est soumis à l'action de l'acide borique. La réaction est eu tout point analogue à celle du chlorure de lithium. Le pentaborate est obtenu très rapidement et il se décompose ensuite avec lenteur comme dans le cas du chlorure.

Acide borique et nitrate de sodium.

§ 11. — Nous avons rejeté à la fin l'étude des sels de sodium parce que nous avons obtenu des résultats qui s'écartent de ceux donnés par les cas précédents. Pour faciliter l'exposé nous commencerons par le nitrate de sodium.

a) *Excès de nitrate par rapport à l'acide borique.*

Nous employons un mélange de deux molécules de nitrate pour une d'acide borique, soit 27gr,4 de nitrate et 10 gr. d'acide borique. Dès la température de 108° l'acide nitrique se dégage. La réaction se poursuit normalement (*fig.* 7) et à un moment donné ni acide borique, ni acide nitrique ne sont plus entraînés. La réaction est bien terminée. On est alors surpris de calculer la composition $B^2O^3 : Na^2O = 3,1$. L'analyse confirme le calcul : on trouve $B^2O^3 : Na^2O = 2,96$. Plusieurs essais nous ont permis de vérifier ce résultat inattendu. Contrairement aux autres nitrates et chlorures alcalins, le nitrate de sodium donne donc directement naissance à un triborate au lieu du pentaborate.

b) *Excès d'acide borique par rapport au nitrate.*

Nous partons d'un mélange de 20 molécules d'acide borique pour une de nitrate, soit 10 gr. BO^3H^3 et 0gr,69 NO^3Na. L'acide nitrique est éliminé à peu près quantitativement (99 0/0). L'acide borique continue à se dégager et au bout de six heures environ le dégagement cesse. En faisant l'analyse du résidu on trouve $B^2O^3 : Na^2O = 3$.

Malgré un notable excès d'acide borique on s'arrête au triborate que l'on obtient pur. La formation de pentaborate n'est pas mise en évidence sur la courbe. Le triborate formé est très stable ; la

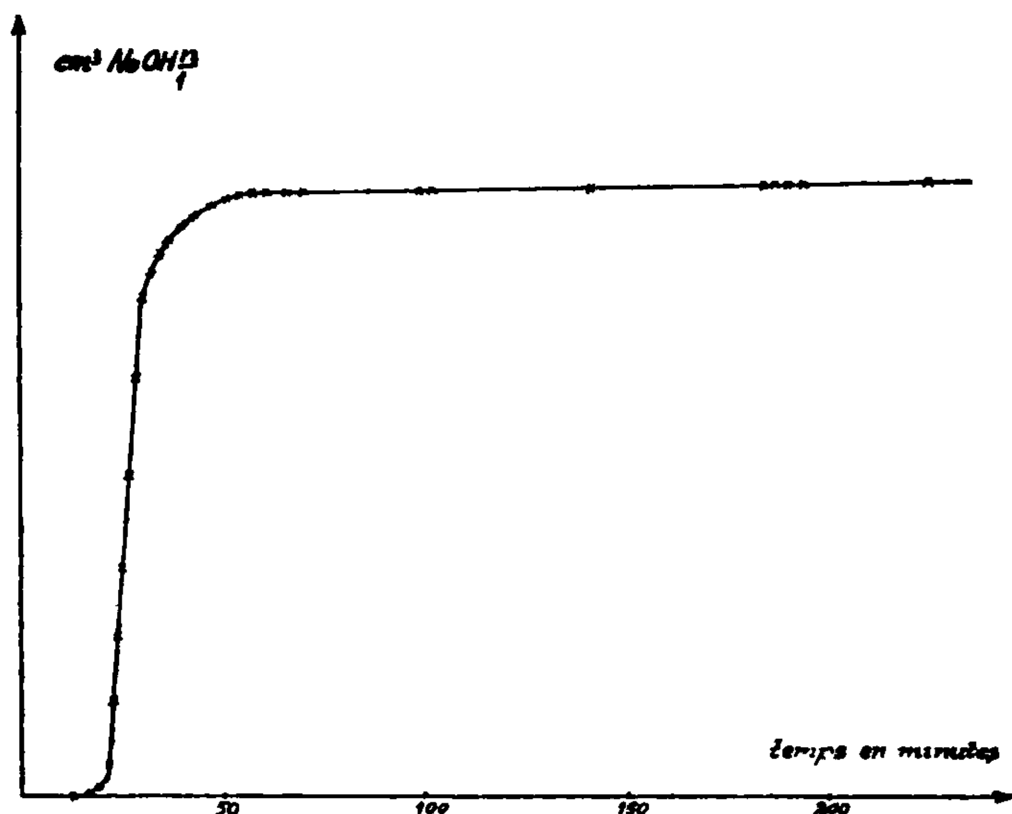


Fig. 7.

vapeur d'eau ne le décompose pratiquement pas à la température de l'expérience (100° à 200°).

Le triborate de sodium $3B^2O^3.Na^2O$ a été signalé en 1917 par Ponomareff (11) par étude du système binaire borax-acide borique. Nous confirmons donc l'existence de ce borate qui nous paraît très stable puisque non décomposé par la vapeur d'eau jusqu'à 200°. Par contre le tétraborate $4B^2O^3.Na^2O$, signalé par Le Chatelier (12) en 1899 et obtenu au cours du même travail par Ponomareff, n'est pas mis en évidence par action de l'acide borique sur le nitrate de sodium. Ce borate doit être probablement décomposé très vite par la vapeur d'eau avec perte d'acide borique et formation de triborate.

Acide borique et chlorure de sodium.

§ 12. a) *Excès de chlorure de sodium par rapport à l'acide borique.* — On emploie un mélange de deux molécules de chlorure de sodium pour une d'acide borique, soit 18^{gr},9 ClNa et 10 gr. BO^3H^3. La réaction est analogue à celle donnée par un excès de ClK sur BO^3H^3. On obtient un mélange de chlorure et de pentaborate de sodium. L'analyse confirme pleinement le calcul. La courbe est analogue à celle donnée par le chlorure de potassium (*fig.* 2).

(11) Ponomareff, *J. Rus. Phys. Chem. Soc.*, 1917, t. 49, p. 229.
(12) Le Chatelier, *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 35.

Tandis que le nitrate nous conduit directement au triborate de sodium, le chlorure mène au pentaborate, stable jusqu'à la température de 200°. Vers cette température le pentaborate commence à perdre très lentement de l'acide borique.

b) *Excès d'acide borique par rapport au chlorure de sodium.*

Jusqu'ici l'étude des nitrates n'a fait que doubler celle des chlorures, les conclusions étant toujours identiques. Nous nous trouvons maintenant en présence de résultats forts différents donnés par le nitrate et le chlorure de sodium. Ils ne peuvent être expliqués avec ce que nous connaissons jusqu'ici de la réaction. C'est en étudiant de près l'action d'un gros excès d'acide borique sur le chlorure de sodium que nous avons cru trouver l'explication de ce phénomène.

Nous rappelons qu'en traitant vers 150° le chlorure de potassium par de l'acide borique dans les proportions $BO^3H^3 : ClK = 25$ par exemple, on obtient un départ rapide et continu d'acide chlorhydrique : au bout de 30 à 50 minutes la réaction est terminée et 99 0/0 du chlorure sont transformés à 150°. Dans des conditions identiques l'acide chlorhydrique est éliminé de ClRb, ClCs et ClLi, de même que l'acide nitrique est éliminé de NO^3K, NO^3Li et NO^3Na. La courbe en fonction du temps de l'acide dégagé a toujours la même allure (voir par exemple *fig.* 2).

Si nous traitons 1 molécule de chlorure de sodium par 25 molécules d'acide borique en ayant soin que la température n'excède pas 150°, on constate que le départ de l'acide chlorhydrique, d'abord rapide et analogue au départ dans les cas précédents, se ralentit considérablement bien avant le rendement de 98 à 99 0/0 en chlorure transformé auquel on pourrait s'attendre.

La courbe (*fig.* 8) se compose d'une branche rapidement ascendante et d'une autre montant lentement qui lui succède après une partie arrondie. Les prolongements de ces deux branches se coupent en B. On constate que l'ordonnée de B correspond à 80 0/0.

L'ordonnée de la partie prolongée de la deuxième branche, en donnant à l'abscisse la valeur qui correspond au début de la partie ascendante de la première branche (point A), est un peu inférieure à 80 0/0.

Dans toute une série d'essais où le rapport moléculaire $BO^3H^3 : ClNa$ a varié de 20 à 75, nous avons trouvé pour A des valeurs comprises entre 77 et 79 0/0 et pour B des valeurs comprises entre 79 et 81,5 0/0. Par analogie avec ce que nous avons déjà vu, l'allure de la courbe nous incite à admettre qu'il se forme d'abord un composé défini, et que ce composé se détruit lentement. Cette décomposition commence dès le point A, mais elle ne peut devenir notable que vers le point B quand la formation du composé est à peu près complète. Nous avons de préférence déterminé l'ordonnée du point B sur toutes les courbes obtenues.

Dans le tableau qui suit on trouvera les différentes valeurs de l'ordonnée du point B quand le rapport $BO^3H^3 : ClNa$ varie de 0,03

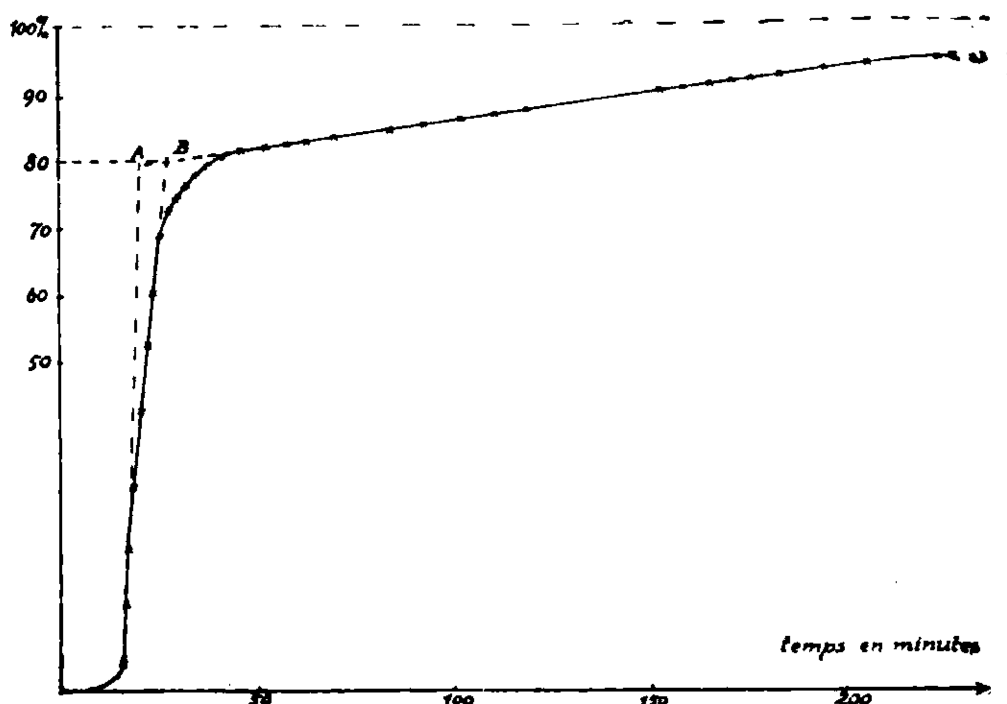


Fig. 8.

à 75,8. La température pour toutes ces expériences est très voisine de 150°.

N°	$\frac{BO^3H^3}{ClNa}$	Cm³ClH libérés	Cm³ClH pour la totalité du chlorure	0/0 ClNa transformé
1..........	0,3	15,85	531,0	3,0
2..........	0,5	16,25	326,0	5,0
3..........	1	15,3	162,5	9,4
4..........	1,4	16,1	113,0	14,2
5..........	4	14,8	41,0	36,0
6..........	5	13,0	32,5	40,1
7..........	7,1	12,6	22,3	56,5
8..........	8	11,5	19,6	58,5
9..........	10	10,1	16,15	62,5
10..........	12,5	8,4	12,9	65,2
11..........	20,0	6,0	8,0	75,0
12..........	23,6	5,35	6,75	79,5
13..........	25,0	5,1	6,45	79,0
14..........	27,0	4,9	6,0	81,5
15..........	37,6	3,4	4,2	80,2
16..........	47,6	2,7	3,35	80,5
17	58,8	2,2	2,75	79,3
18..........	75,8	1,68	2,1	80,1

Le diagramme de la figure 9 est établi avec les résultats du

tableau en portant en abscisse les valeurs du rapport moléculaire BO^3H^3 : ClNa et en ordonnée le rendement en chlorure transformé (point B de la courbe de la *fig.* 8). On voit que jusqu'au rapport moléculaire de 23 on a un rendement de 80 0/0, ensuite au fur et à mesure que le rapport moléculaire devient plus petit, le rendement baisse. La ligne brisée en pointillé indique le rendement théorique pour la formation de pentaborate de sodium pur.

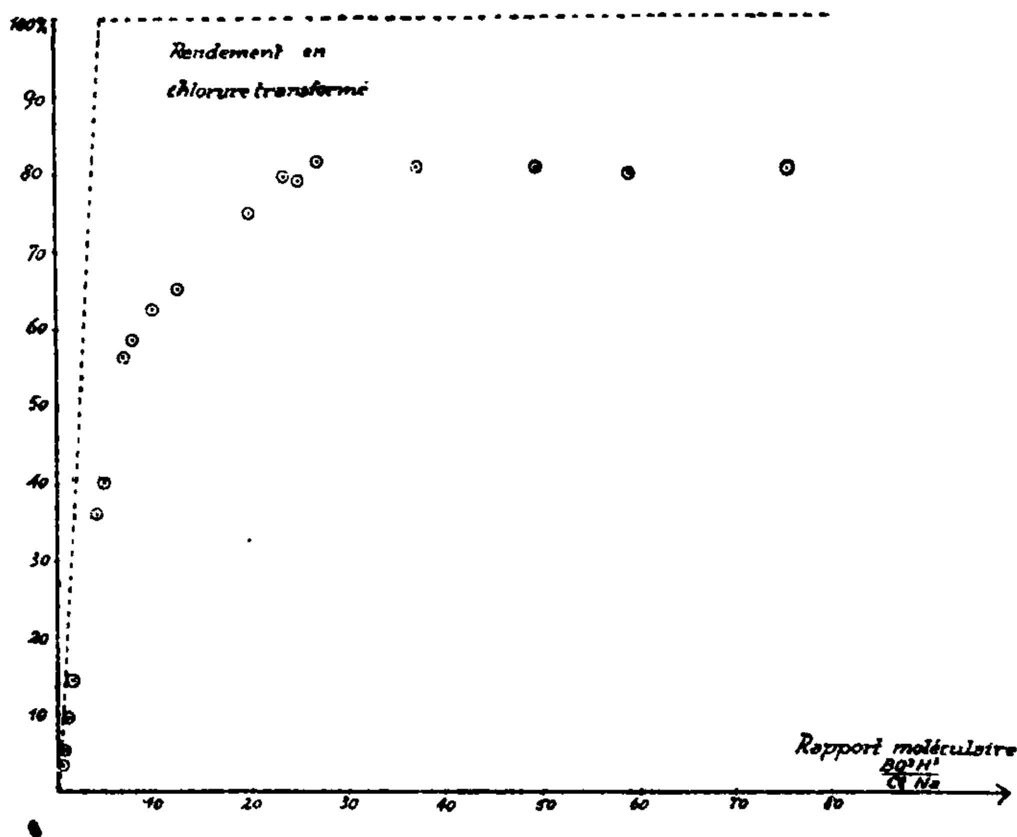


Fig. 9.

La baisse prématurée du rendement pour les rapports inférieurs à 23 s'explique par le mauvais contact entre les produits mis en œuvre. Nous avons déjà constaté (§ 4, c) avec le chlorure de potassium, que ce n'est qu'au-dessus du rapport 20 qu'on atteint à 150° un rendement supérieur à 98 0/0. En dessous du rapport moléculaire de 7 la sublimation d'une partie de l'acide borique mis en œuvre intervient aussi pour faire baisser le rendement comme nous l'avons déjà vu dans le cas du chlorure de potassium.

Le rendement de 80 0/0 de ClNa transformé : bien constant dans un assez grand domaine, indique donc que 20 0/0 du ClNa se sont fixés au pentaborate obtenu. L'excès d'acide borique attaque par la suite le composé formé et finit à la longue par libérer tout l'acide chlorhydrique du chlorure.

Nous avons 80 0/0 ou 4/5 de ClNa transformé en borate et 1/5 de ClNa non transformé. La proportion est donc de $2Na^2O$ pour 1 ClNa d'où l'on obtient la formule (puisque c'est le pentaborate qui se forme) $[5B^2O^3.Na^2O]^2.ClNa$.

Ce corps en présence de chlorure de sodium est stable jusque vers 200°, température à laquelle il commence à perdre un peu d'acide borique (voir § 6, a). En présence d'acide borique il est démoli assez rapidement, même à 150°. Ainsi le rendement de 80 0/0 en chlorure transformé est atteint en 20 minutes; il faut 4 heures pour atteindre 99 0/0, c'est-à-dire pour détruire complètement le chloroborate.

Nous saisissons donc bien le rôle du chlorure de sodium qui stabilise le pentaborate en formant un chloroborate. Dans le cas du nitrate, le pentaborate de sodium n'est plus stabilisé et sans doute se décompose aussi vite qu'il se forme pour donner le triborate.

On connaît de nombreux chloroborates alcalino terreux ou de métaux, tels que Mg, Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Pb, etc., mais aucun n'a encore été signalé pour les métaux alcalins. Il serait très intéressant d'essayer d'isoler ce chloroborate de sodium, notre méthode ne permettant pas de le préparer à l'état pur, puisque nous l'obtenons en présence d'un excès de chlorure de sodium ou d'acide borique et dans ce dernier cas déjà partiellement décomposé. L'étude des systèmes $5B^2O^3.Na^2O$-ClNa et H^2O-$5B^2O^3Na^2O$-ClNa apportera peut-être des renseignements intéressants. Cette étude a d'ailleurs été entreprise.

Pentaborates alcalins anhydres.

§ 13. — Nous avons vu que les pentaborates de potassium, rubidium, cœsium et lithium se forment par l'action de l'acide borique sur les chlorures correspondants. Nous avons particulièrement étudié la préparation du pentaborate de potassium par ce procédé, et nous avons déterminé le degré d'hydratation de ce sel.

Analyse du pentaborate de potassium obtenu aux températures de 220 et 500°.

	220°	500°
B^2O^3	4,98	4,97
K^2O	1,00	1,00
H^2O	0,52	0,24

Le pentaborate de potassium peut prendre naissance à des températures allant jusqu'à 600°. Il est naturel de penser que le produit formé est anhydre malgré la présence de vapeur sous une pression de une atmosphère. La faible teneur en eau que donne l'analyse peut provenir d'une réhydratation qui se produit pendant le refroidissement de la substance.

Les pentaborates de potassium et de sodium sont connus : ce sont des phases solides des systèmes ternaires H^2O-B^2O^3-K^2O et H^2O-B^2O^3-Na^2O. Ils sont connus avec les formules respectives :



$$5B^2O^3.K^2O.8H^2O \quad \text{et} \quad 5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$$

On ignore s'ils existent à l'état anhydre. Rosenheim et Leyser (13)

(13) ROSENHEIM et LEYSER, *Zeit. anorg. Chem.*, 1921, t. 119, p. 1.

ont signalé le borate de rubidium $5B^2O^3.Rb^2O.10H^2O$ et nous mêmes (14) avons obtenu celui de cœsium : $5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$.

On ne trouve dans la littérature scientifique que bien peu de travaux sur les systèmes binaires : eau-borates alcalins. Seuls les borates de sodium et d'ammonium semblent bien étudiés.

L'étude de la déshydratation des borates alcalins a incité quelques auteurs (Reischle (15), A. Rosenheim et Leyser à admettre l'existence d'hydrates à $2H^2O$ pour les penta, di et monoborates. Ces auteurs appellent d'ailleurs cette eau « eau de constitution », parce qu'elle leur semble plus solidement fixée à la molécule. Nous avons essayé de voir s'il est possible de caractériser de telles espèces chimiques dans le cas des pentaborates alcalins.

Nous nous sommes adressés d'abord à l'étude de la déshydratation dont nous avons entrepris l'étude, en recherchant l'équilibre. A cet effet, nous avons maintenu entre deux pesées le pentaborate de potassium à des températures constantes dans un courant d'azote saturé d'humidité à la température de + 18°.

Nous sommes partis du pentaborate de potassium à $8H^2O$ en cristaux très fins disposés en couche mince dans un pèse-filtre comportant un bouchon de verre bien rodé destiné à obturer le vase pendant la pesée; celle-ci donne par différence la quantité d'eau perdue par le sel.

Nous sommes partis aussi de pentaborate préalablement déshydraté jusqu'à la composition $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$.

Les courbes de la figure 10 représentent la déshydratation en

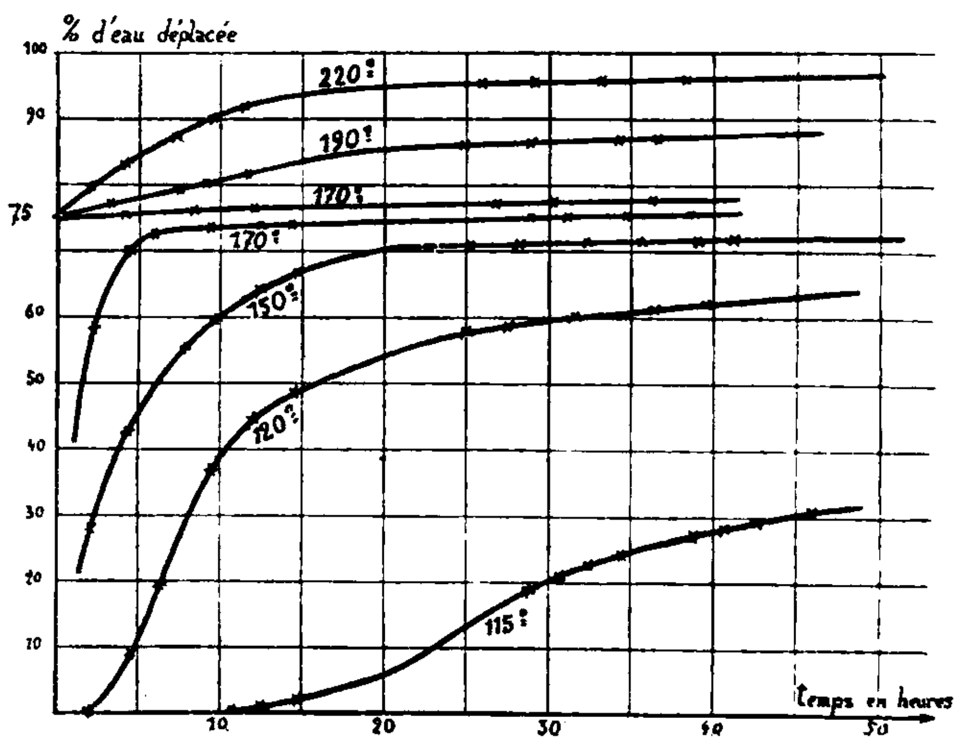


Fig. 10.

(14) Rollet et Andrès, *C. R.*, 1930, t. 191, p. 375, et p. 567.
(15) Reischle, *Zeit anorg. Chem.*, t 4, p. 173-183.

fonction du temps à différentes températures. Le départ, après une période d'induction très longue, se produit vers 110°. Après une perte de 70 à 72 0/0 de l'eau totale, la déshydratation s'interrompt quand on opère à la température de 150°; à 170° on dépasse 75 0/0. A des températures plus élevées, la déshydratation progresse très lentement et semble toujours s'arrêter vers des valeurs comprises entre 80 et 100 0/0. Pour obtenir le produit anhydre il faut chauffer vers 250°.

Le départ de l'eau devient brusquement très pénible lorsqu'on a atteint la composition $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$. Ce fait nous incite à admettre l'existence d'un borate de cette composition. Nous verrons plus loin qu'il est possible de le mettre en évidence.

Admettons donc l'existence de l'hydrate défini à $2H^2O$, nous dirons que son domaine de température sous la pression de vapeur d'eau de 15 mm. de mercure est compris entre 110 et 160°.

Le pentaborate de sodium $5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$ étudié d'une façon analogue se déshydrate à partir de 80°; à 115° il perd 80 0/0 de son eau de cristallisation; la déshydratation ne va pas plus loin. A 140° on dépasse péniblement 80 0/0, il faut atteindre 180° si l'on veut par-

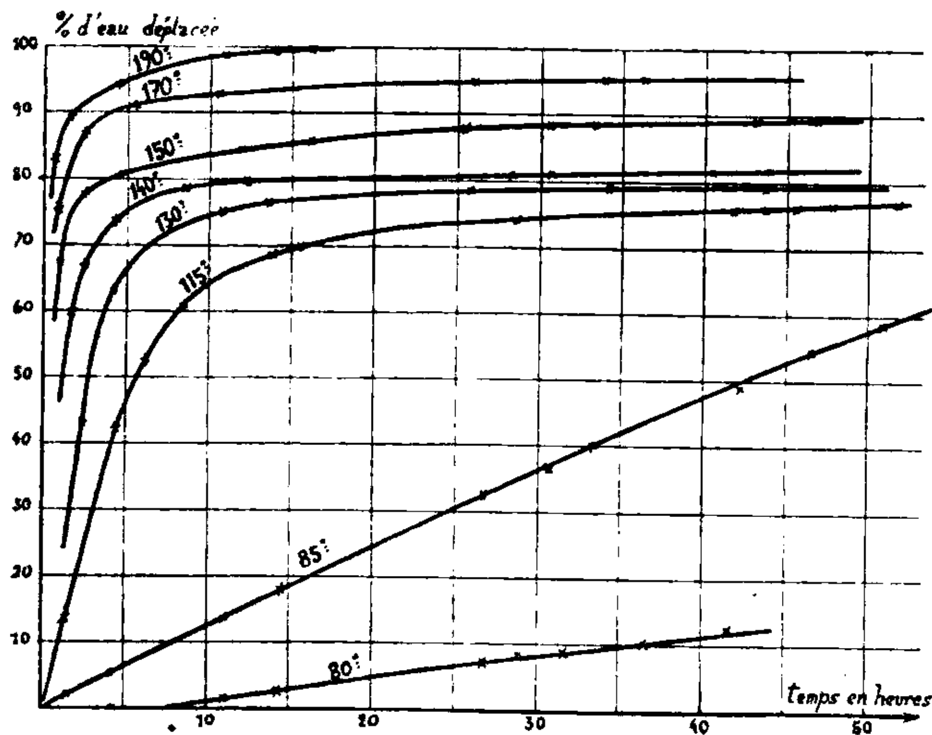


Fig. 11.

venir à l'état anhydre. Ici encore on peut admettre l'existence de l'hydrate à $2H^2O$ (*fig.* 11).

Le domaine de température où le borate $5B^2O^3.Na^2O.2H^2O$ est l'hydrate stable sous la pression de vapeur d'eau de 15 mm. est compris entre 80 et 130°.

Réhydratation. — Les pentaborates anhydres s'hydratent facilement à l'air humide. Avec le sel de potassium préparé par déshydratation du composé $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$, on obtient au bout de huit jours le même état d'hydratation; on ne va pas plus loin. Le composé ainsi obtenu a les mêmes propriétés que le pentaborate de potassium qui cristallise à partir de sa solution aqueuse. Le sel ne s'était donc pas dissocié au cours de la déshydratation.

M. L. Weil (16) a constaté par examen au microscope polarisant que le produit obtenu par déshydratation complète est cristallin, de même d'ailleurs que le produit intermédiaire de composition : $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$.

Avec le pentaborate de sodium la réhydratation va plus loin, et aucun arrêt ne se manifeste à la composition $5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$ qui correspond au pentaborate de sodium obtenu en solution aqueuse. Il semble que le pentaborate de sodium se soit dissocié au cours de la déshydratation en anhydride borique et en un borate plus basique. On peut donc admettre que l'action de la chaleur a pour effet de détruire le pentaborate de sodium. D'ailleurs nous avons vu (§ 11) que l'acide borique agissant sur le nitrate de sodium donne le triborate.

Le chlorure de sodium stabilise cependant le pentaborate en donnant naissance à un sel double, le chloroborate $(5B^2O^3.Na^2O)^2$. ClNa, qui se détruit déjà à 150° (§ 12).

Fusion. — Nous avons étudié la fusion des pentaborates de potassium et de sodium préalablement déshydratés dans un courant d'air sec vers la température de 250°.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement sont enregistrées. Le couple thermoélectrique de nichrome plonge directement dans le sel.

Le pentaborate de potassium donne un palier très net à l'échauffement et au refroidissement. Le corps fond à 780°. L'existence de ce point de fusion déterminé par analyse thermique montre bien que le sel anhydre $5B^2O^3.K^2O$ constitue une espèce chimique définie. Les propriétés optiques indiquent, comme nous venons de le voir, qu'il est cristallisé.

Le pentaborate de sodium ne présente aucun palier jusqu'à 900° et le produit a l'aspect d'un verre.

Systèmes binaires : eau-pentaborate.

§ 14. — L'étude de la déshydratation qui vient d'être exposée n'indique pas de façon indiscutable les hydrates à $2H^2O$ des pentaborates de potassium et de sodium. Rosenbeim et Leyser avaient déjà constaté que les deux dernières molécules d'eau s'en vont difficilement au cours de la déshydratation.

Nous avons hésité longtemps avant d'admettre l'existence d'es-

(16) M. R. Weil, chef de travaux de minéralogie à la Faculté des Sciences de Strasbourg a bien voulu examiner nos échantillons. Qu'il trouve ici nos remerciements.

pèces chimiques à $2H^2O$ (17). C'est l'étude des systèmes binaires : eau-pentaborates qui nous a permis de trancher la question.

Nous avons entrepris l'étude des systèmes binaires eau-pentaborates alcalins de la température de l'eutectique jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée.

L'eutectique est déterminé par analyse thermique; à cet effet on dispose une éprouvette contenant la solution saturée à 0° et un peu de sel solide dans un vase de Dewar. La cuvette du thermomètre qui plonge dans la substance est protégée par une gaine en verre mince remplie de mercure. L'éprouvette est préalablement refroidie jusqu'à — 10°. On dresse la courbe de réchauffement.

On obtient dans ces conditions un palier très faiblement incliné qui s'étend sur une durée de 100 minutes environ. Comme température de l'eutectique, nous prenons la température du milieu du palier. L'erreur absolue est de l'ordre de 0,01°.

Les points d'ébullition des solutions saturées sont déterminées en observant les bulles de vapeurs qui se forment en laissant frotter l'agitateur contre la paroi de verre du tube. On fait baisser très lentement la température du thermostat. A un moment donné, les bulles cessent assez brusquement d'apparaître — on adopte alors la température précédemment notée. L'erreur absolue est de 0,04 à 0,05°. Le point d'ébullition ainsi déterminé est ensuite ramené à la pression normale (760 mm.).

Les méthodes de mesure de la solubilité des sels sont assez classiques pour que nous puissions dans ce mémoire nous dispenser d'indications techniques. Nous signalerons simplement que l'analyse de la solution en équilibre est faite par dosage volumétrique de l'alcali contenu dans le borate; la composition de ce dernier est contrôlée par dosage volumétrique de l'acide borique.

Nous indiquerons dans les tableaux qui suivent la solubilité en grammes de substance anhydre dans 100 gr. de solution.

Solubilité du pentaborate de potassium.

	Tempér.	0/0 sel anhydre	Température	0/0 sel anhydre
(Eutectique)	—0°53	1,54	75°	13,22
	0	1,56	76,65	13,62
	5	1,77	82,3	15,5
	18	2,66	87,15	17,02
	30	3,8	89,8	18,0
	45	5,72	94,8	19,85
	57,6	8,45	100	22,3
	62,8	9,85	101,65	23,0
	69	11,5	102,2	23,4

Ebullition de la solution saturée (P = 760 mm.) 102°32.

(17) Voir à ce sujet Rollet et Andrès, *C. R.*, 1930, t. 191, p 567.

Solubilité du pentaborate de rubidium.

Tempér.	0/0 sel anhydre	Température	0/0 sel anhydre
(Eutectique) — 0°43	1,57	45°	5,75
+ 0,2	1,58	60	8,69
5	1,72	70,4	11,5
13,4	2,21	82,4	15,2
18	2,57	88,15	17,75
30	3,58	102	23,75

Ebullition de la solution saturée (P = 760 mm.) 102°17.

Solubilité du pentaborate de cœsium.

Tempér.	0/0 sel anhydre	Température	0/0 sel anhydre
(Eutectique) — 0°36	1,59	89°4	17,85
+ 5	1,68	93	19,5
18	2,33	93,6	19,75
30	3,52	95	20,4
45	5,57	99,1	22,3
60	8,31	99,5	22,6
75	12,0	101,65	23,45
80	13,8		

Ebullition de la solution saturée (P = 760 mm.) 102°00.

De nombreuses analyses du « reste » à différentes températures ont montré que pour ces trois systèmes binaires la phase solide est toujours bien le composé $5B^2O^3.M^2O.8H^2O$.

L'analyse du « reste » est faite en séparant aussi bien que possible la phase solide de la phase solution. On utilise à cet effet un petit entonnoir « Buchner ». On filtre rapidement par le vide en comprimant bien le produit. L'appareil de filtration est disposé dans une enceinte à la même température que celle de l'équilibre.

On trouve des chiffres compris, entre 8,3 et 8,7 H^2O. L'indication bien que peu précise du fait de la présence d'un peu d'eau-mère, est cependant assez nette pour montrer qu'il s'agit de $8H^2O$.

Pour bien montrer l'analogie des trois courbes de solubilité nous les avons dressées sur un seul graphique. En ordonnée est porté le nombre de molécules grammes de sel à l'état hydraté dissous dans 1000 gr. d'eau, en abscisse la température.

Les solubilités des pentaborates de cœsium, rubidium et potassium sont assez voisines. Les pentaborates d'ammonium et de sodium sont plus solubles. A titre de comparaison, nous avons entrepris quelques déterminations de solubilié des pentaborates d'ammonium et de sodium.

Le tableau suivant se rapporte au sel hydraté dissous dans 100 gr. d'eau :

Température	Cs	Rb	K	NH^4	Na
5°.....	2,11	2,23	2,40	6,5	9,7
20°.....	3,2	3,5	3,8	9,6	17,2
30°.....	4,5	4,75	5,3	13,1	23,15
45°.....	7,35	7.85	8,2	19,65	38.65

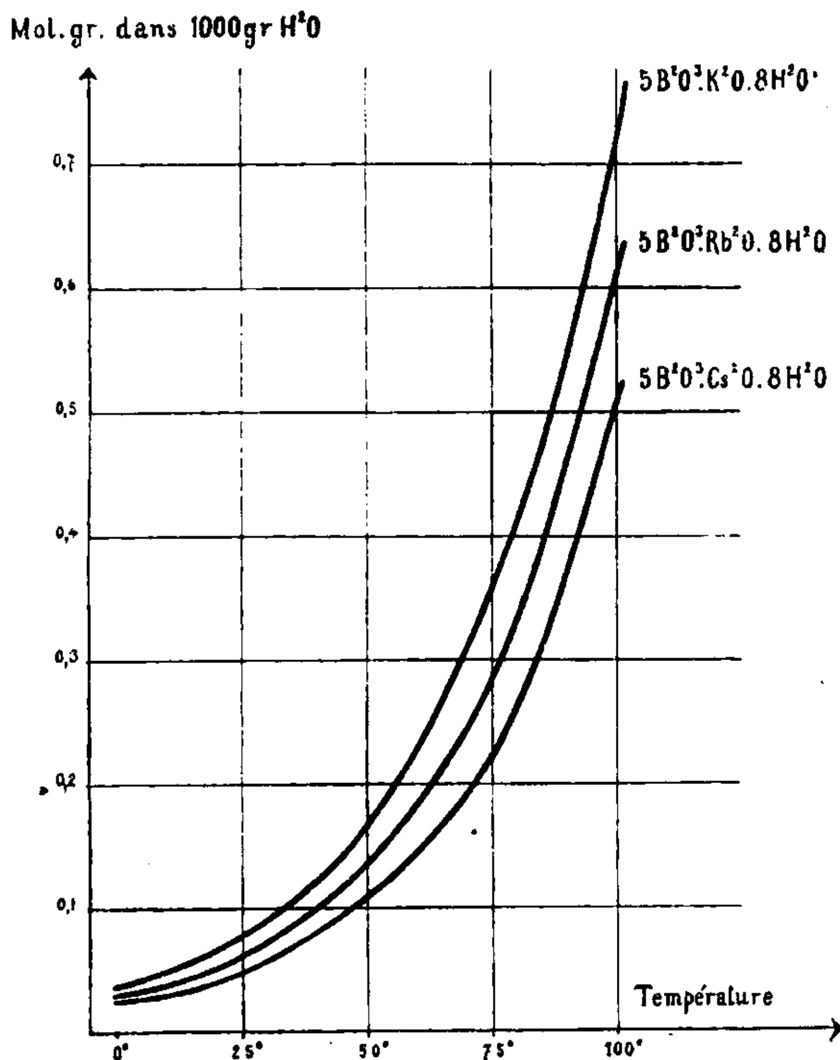


Fig. 12.

Solubilité des pentaborates de potassium, de rubidium et de cœsium.

§ 15. — *Essais pour compléter le système binaire H^2O-5 $B^2O^3.K^2O$.*

Le pentaborate de potassium anhydre constituant une espèce chimique définie, nous avons cherché à compléter l'étude du système binaire H^2O-5$B^2O^3.K^2O$.

La région du système binaire comprise entre l'eutectique glace-sel et la température de l'ébullition de la solution saturée à la pression normale, vient d'être traitée. Cette étude n'offre aucune difficulté. Mais pour les températures supérieures à la température d'ébullition la détermination de la solubilité d'un sel devient délicate.

Nous avons employé la méthode suivante :

Le sel est mis avec une certaine quantité d'eau en tube scellé. On chauffe le tube disposé verticalement pendant un ou deux jours à température constante. De temps en temps on sort le tube : le refroidissement de la phase gazeuse amène une ébullition énergique de la solution et par conséquent une agitation. Puis on ren-

verse le tube. La partie solide : le « reste » eoile aux parois de verre et ne bouge pas de place ; on sépare ainsi la solution qui se rassemble au bas du tube. On laisse égoutter pendant quelques heures à température constante (celle de l'équilibre).

On refroidit ensuite brusquement le milieu du tube. L'eau de la phase vapeur vient se condenser sur la paroi médiane du tube. On coupe les deux extrémités contenant reste et solution, on pèse et on analyse.

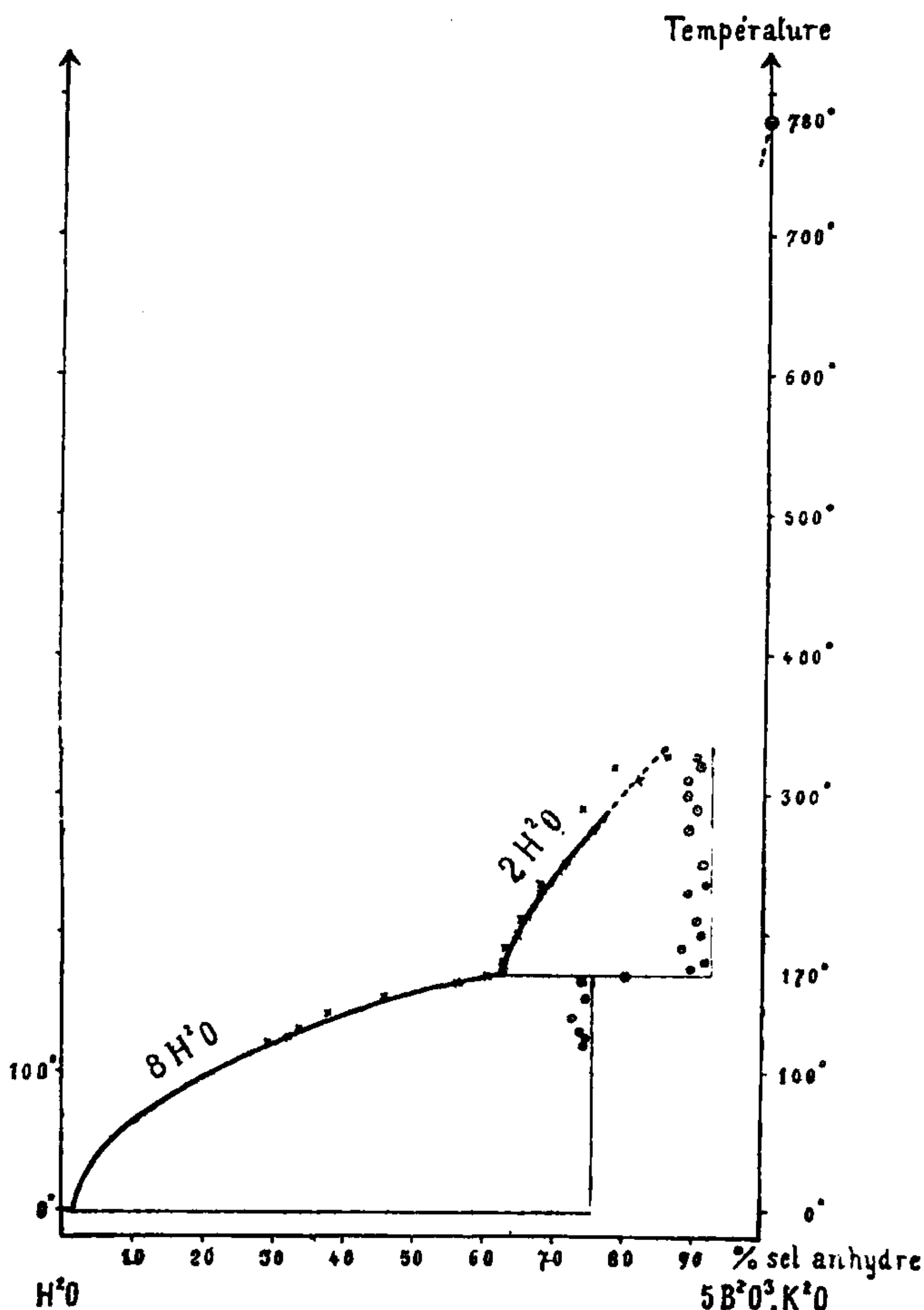


Fig. 13.

Cette méthode est cependant peu précise. En effet, la température n'est constante qu'à ± 3° près et de plus on n'est pas bien sûr d'avoir atteint l'équilibre. Nous avons cependant tout lieu de croire que nous sommes suffisamment rapproché de l'équilibre pour que l'écart puisse se confondre avec les erreurs de mesures qui ne sont pas négligeables. Par exemple de l'eau peut se condenser sur le reste ou sur la solution et fausser les résultats; un peu de solution adhère encore au reste, etc...

Nous avons ainsi pu étudier ce système jusqu'à la température de 400°. A cette température le verre est déjà fortement attaqué, et les résultats deviennent incertains.

Les résultats (points « solution » et points « reste ») sont portés sur la *figure* 13. Nous n'indiquons pas la valeur de ces points en raison du défaut de précision qui devient important vers 300°. Nous ne retiendrons que l'allure du diagramme qui met nettement en évidence un point de transformation à la température de 170° (± 3°). Au-dessus de cette température c'est le composé : $5B^2O.K^2O.2H^2O$ qui se dépose. Il semble qu'au-dessus de 350°, se dépose à son tour le sel anhydre qui fond comme nous l'avons vu à 780°.

Le pentaborate de potassium $5B^2O.K^2O.2H^2O$ entrevu par Rosenheim et Leyser existe donc bien, et nous pouvons admettre qu'il se forme au cours de la déshydratation du borate en $8H^2O$ (*fig.* 10). Le réseau d'isothermes de déshydratation a sensiblement même allure pour le pentaborate de potassium et pour celui de sodium (*fig.* 10 et 11). L'analogie nous fait donc admettre qu'il existe un borate de formule : $5B^2O^3.Na^2O.2H^2O$.

Selon toute probabilité des hydrates de composition analogue doivent exister pour les pentaborates de rubidium et de cœsium.

Conclusions.

I. — Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence les faits suivants :

1° L'acide borique dans un courant de vapeur d'eau déplace l'acide chlorhydrique des chlorures et l'acide nitrique des nitrates alcalins. La réaction commence un peu en dessous de 110°.

C'est l'acide métaborique qui paraît intervenir dans cette réaction.

La réaction se poursuit facilement vers 120° ou 140° et donne naissance à un borate bien défini : le pentaborate $5B^2O^3.M^2O$ dans la majorité des cas.

2° La réaction de l'acide borique avec les chlorures et nitrates alcalins constitue une méthode qui permet de mettre en évidence l'existence des borates les plus acides stables dans les conditions de l'expérience.

3° Avec le nitrate de sodium on obtient un triborate $3B^2O^3.Na^2O$ très stable jusque vers 200°. Ce corps a déjà été signalé par Ponomareff dans l'étude de la fusion des mélanges $2B^2O^3.Na^2O-B^2O^3$. Notre travail confirme donc l'existence de ce borate.

4° Avec le chlorure de sodium on obtient un pentaborate, mais tout le chlorure ne peut être détruit si ce n'est en prolongeant

l'expérience. Le chlorure de sodium stabilise le pentaborate de sodium en donnant naissance à un chloroborate, de formule probable $(5B^2O^3.Na^2O)^2.ClNa$.

5° Les chlorures et nitrates de lithium et de potassium donnent naissance aux pentaborates correspondants :



$$5B^2O^3.Li^2O \text{ et } 5B^2O^3.K^2O$$

Avec les chlorures de rubidium et de cœsium on obtient aussi les pentaborates.

6° Les borates riches en anhydride borique sont détruits par la vapeur d'eau à des températures plus ou moins élevées, avec perte d'acide borique et formation de borate plus basique. Le monoborate $B^2O^3.M^2O$ semble être le terme de la décomposition.

Le pentaborate de potassium se décompose assez rapidement à 600°. Cette décomposition semble commencer aux environs de 200°. Le pentaborate de lithium par contre se détruit déjà en dessous de 150°. Quant au pentaborate de sodium il ne semble pas être stable au-dessus de 100° si ce n'est à l'état de sel double : le chloroborate, déjà signalé.

7° La règle des phases met en évidence le pentaborate de potassium $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$. Ce corps n'est connu jusqu'à présent qu'à l'état hydraté, et avec la composition indiquée par la formule. Rosenheim et Leyser ont cependant entrevu la possibilité d'existence d'un composé :



$$5B^2O^3.K^2O.2H^2O$$

L'étude du système binaire :

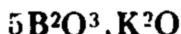


$$H^2O\text{-}5B^2O^3.K^2O$$

montre à la température de 170° l'existence d'un équilibre où coexistent le sel $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$, et un hydrate inférieur $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$. Ce travail confirme donc l'existence de l'hydrate à $2H^2O$ entrevu par Rosenheim et Leyser.

Le borate : $5B^2O^3.Na^2O.2H^2O$ paraît bien exister aussi.

8° Par action de l'acide borique sur le chlorure de potassium nous avons obtenu directement le pentaborate anhydre :



$$5B^2O^3.K^2O$$

qui constitue une espèce chimique bien définie. Il est cristallisé et fond à 780°.

Le pentaborate anhydre de sodium ne semble pas susceptible d'exister.

II. — Accessoirement la solubilité dans l'eau des pentaborates de potassium, de rubidium et de cœsium, a été déterminée de la température de l'eutectique glace-sel jusqu'au point d'ébullition de la solution saturée.

(Laboratoire de chimie minérale de l'Université de Strasbourg.)

N° 84. — Contribution à l'étude chimique de la pâte de guarana; par MM. Gabriel BERTRAND et P. de BERREDO de CARNEIRO.

23.6.1931.

Le « Guarana » est une plante originaire des régions éqnatoriales d'Amérique du Sud où elle est employée, depuis des temps immémoriaux, en raison de ses propriétés stimulantes et toniques. De Humboldt et Bonpland l'ont fait connaître en Europe au retour de leur célèbre exploration et Kunth l'a décrite sous le nom de *Paullinia cupana*, de la famille des Sapindacées. Les indigènes utilisent les racines, les feuilles et les fleurs de guarana à l'état d'infusion; quant aux graines, ils les broient et façonnent la pâte obtenue en cylindres, en pains, etc., qu'ils font sécher, ce qui assure une longue conservation de la drogue. Au moment du besoin, on râpe un peu de ce produit, devenu très dur, et on absorbe la poudre avec de l'eau. L'usage de la pâte de guarana s'est beaucoup développé et sa fabrication est devenue depuis peu industrielle au Brésil.

La composition chimique de la pâte sèche de guarana, ou simplement « guarana », a été étudiée à plusieurs reprises. Th. Martius en a retiré le premier un principe cristallisé en 1826, auquel il a donné le nom de guaranine (1). Ce principe a été identifié en 1840 à la théine ou caféine par Berthemot et Dechastelus (2) et par Th Martius lui-même (3).

Plus récemment, en 1890 et en 1892, Schär (4), puis Thoms (5), ont annoncé la présence d'un autre alcaloïde donnant les réactious colorées de la morphine. Enfin, il y a une vingtaine d'années, tandis que Goris et Flutaux (6) retiraient du guarana une combinaison de tanin et de caféine, Nierenstein (7) affirmait que le principe actif n'était ni de la caféine, ni de la théobromine ou une substance analogue, mais une base nouvelle, de composition $C^{40}H^{47}O^{21}N^{4}$ et de propriétés tout à fait différentes, qu'il a appelée β-guarinine (8).

Ayant eu l'occasion de disposer de plus d'une dizaine d'échantillons authentiques de pâte indigène et de pâte industrielle, nous les avons examinés avec soin pour savoir s'ils renfermaient ordinairement de la caféine et, au moins parfois, une des substances signalées par Schär, Thoms et Nierenstein.

Tout d'abord, nous avons appliqué à 10 grammes de chacun des échantillons de pâte finement moulue, la méthode d'extraction et de dosage de la caféine proposée autrefois par l'un de nous (9). Nous avons constaté ainsi que tous les échantillons renfermaient une forte proportion de caféine. Cette proportion était peu variable d'un échantillon à l'autre. Dans le produit indigène, elle était en moyenne de 48 gr. par kil., à 0,25 0/0 près. Dans le produit industriel, chargé d'un peu d'amidon, elle était encore de 42 gr. en moyenne, avec des écarts de 0,3 0/0 au plus.

La substance extraite dans tous ces dosages avait l'aspect cristallisé de la caféine anhydre et fondait, au bloc Maquenne, à 2 ou

3 degrés seulement au-dessous du point de fusion + 236° de la caféine pure. Il était probable, d'après cela, qu'elle ne renfermait que des traces de substances analogues. Pour savoir exactement à quoi nous en tenir à ce sujet, nous avons traité un fort échantillon de pâte indigène et nous avons soumis la caféine retirée à un fractionnement systématique.

250 grammes de la pâte réduite en poudre fine (10) ont été épuisés à fond par l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'un peu du liquide d'épuisement, additionné d'acide chlorhydrique, ne donnât plus même de trouble par l'acide silicotungstique (11). Il y avait alors environ 10 litres de liquide. On a déféqué celui-ci par le sous-acétate de plomb, précipité l'excès de plomb par l'acide sulfurique et concentré la solution filtrée incolore, par distillation dans le vide, jusqu'au volume de 600 à 700 cm³. Par agitation dans une ampoule à robinet, à cinq reprises différentes, avec chaque fois 1 litre de chloroforme, on a enlevé toute la caféine. L'addition d'acide silicotungstique à la solution aqueuse fortement concentrée ne donnait pas de précipité, même en présence d'acide chlorhydrique. Toutes les bases organiques extraites par l'eau avaient donc été enlevées par le chloroforme.

En distillant ce dernier, il est resté dans le ballon un produit presque blanc. On l'a dissous dans l'eau bouillante, on a ajouté un peu de charbon de sucre, filtré à chaud et évaporé à sec. Il est resté 11 gr. environ de résidu séché à + 100°, d'un point de fusion + 232-233°.

Pour le fractionnement, le produit brut a été pulvérisé et agité dans un flacon avec 100 cm³ d'eau, à l'aide d'une roue hydraulique, à la température du laboratoire. Après 24 heures, la solution saturée a été séparée par décantation et filtration, puis évaporée à sec. On a remis 100 cm³ d'eau sur la partie indissoute. Après 24 heures d'agitation, on a séparé la solution saturée qui a fourni une deuxième fraction, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du produit brut.

Dès la deuxième fraction et jusqu'à la sixième et dernière, le coefficient de solubilité et le point de fusion ont été constants et identiques à ceux de la caféine pure (coeff. de solub. 1gr,68 pour 100 cm³ d'eau à + 20°; point de fusion 235-236° (12).

La première fraction, qui renfermait les diverses impuretés entraînées par le chloroforme, différait très peu de la caféine : coefficient de solubilité 1gr,70 dans 100 cm³ d'eau à + 20°, point de fusion + 230°. On l'a redissoute dans l'eau, additionnée de ClH et d'acide silicotungstique en léger excès. Le précipité a été essoré, lavé à l'eau acidulée et redissous dans l'eau ammoniacale. Par agitation avec du chloroforme, on a obtenu de la caféine ayant le coefficient de solubilité et le point de fusion de la caféine pure.

L'analyse élémentaire, enfin, a donné :

	Fract. I	Fract. VI	Calculé
Carbone.........	49,50	49,47	49,48
Hydrogène	5,31	5,40	5,16
Azote	28,80	28,83	28,86

Le produit extrait par la méthode sus-indiquée était donc formé de caféine et, à des traces près d'impuretés non basiques, rien que de caféine.

Nous avons ensuite appliqué la méthode de Stas-Otto, employée par Schär et par Thoms.

Cent grammes de poudre fine ont été mélangés avec 300 cm³ d'alcool à 90° et 1gr.5 d'acide tartrique. Après une demi-heure de digestion à 70-75°, on a centrifugé et décanté. Cette extraction a été répétée deux fois. Les liquides alcooliques réunis ont été réduits, par distillation dans le vide, à un petit volume ; on a séparé les solutions grasses et résineuses à l'aide d'un filtre mouillé et le liquide acide a été agité avec de l'éther. C'est dans le résidu d'évaporation de cet éther que devait se trouver l'alcaloïde analogue à la morphine signalé par Schär et par Thoms. Nous y avons trouvé seulement de la caféine souillée de matières tanniques, mais pas de vrai alcaloïde. Ce sont évidemment les réactions colorées phénoliques, communes à la morphine et aux matières tanniques, qui avaient fait croire à la présence d'une nouvelle base.

Enfin, nous avons repris le travail de Nierenstein, en suivant la technique même de l'auteur.

Le guarana finement pulvérisé a été extrait avec de l'alcool contenant 1 0/0 d'acide chlorhydrique, à une température de 50 à 60°, sur le B.-M. Nous avons opéré sur 20 grammes et traité trois fois par 50 cm³ d'alcool. Les extraits refroidis, d'une belle couleur rouge foncé, ont été réunis et neutralisés par une quantité calculée d'ammoniaque. Il s'est déposé un précipité brun-rouge que l'on a séparé par centrifugation et traité par l'alcool bouillant. On a ajouté un peu de charbon de sucre, on a fait bouillir un quart d'heure, puis filtré et évaporé au tiers du volume primitif. Il s'est déposé des cristaux en aiguilles, comme il est indiqué par Nierenstein. Ces cristaux étaient jaunâtres, amers, solubles dans l'eau et précipitables par les réactifs généraux des alcaloïdes. Ils se sublimaient avant de fondre, déjà très nettement vers 180°. Leur point de fusion instantané au bloc Maquenne était à 222-223°.

Nierenstein avait obtenu dans ces conditions des aiguilles fondant à 217-219° et donnant lieu à une légère décomposition dès la température de 167 à 169°. Sans les purifier davantage, ni en donner d'autre caractéristique, il les avait séchées et analysées. Il y avait seulement, ce qui est peu vraisemblable, 9,14 0/0 d'azote au lieu de 28,86 contenus dans la caféine.

Nous avons soumis notre produit à plusieurs essais de purification, soit par sublimation, soit par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool, soit par précipitation à l'état de silicotungstate, régénération par l'ammoniaque et extraction à l'aide d'un solvant organique. Nous sommes arrivés par ces trois méthodes à une même substance cristallisée, blanche fondant à + 235-236°, ayant toutes les propriétés de la caféine. Le moins qu'on puisse dire pour expliquer les résultats de Nierenstein est qu'il a travaillé avec une substance impure.

En résumé, la pâte séchée d'amande de guarana renferme régulièrement de la caféine : en moyenne 4,8 0/0 lorsqu'elle est préparée

par les indigènes et 4,2 0/0 lorsqu'elle est de fabrication industrielle. Dans un cas comme dans l'autre les oscillations sont très faibles.

Il n'y a pas d'alcaloïde analogue à la morphine. Schär et Thoms ont été induits en erreur par des réactions phénoliques provenant des tannins du guarana. Quant à la β-guarinine, que Nierenstein avait cru découvrir et à laquelle il attribuait la formule $C^{40}H^{47}O^{21}N^{4}$, elle résulte d'une expérimentation imparfaite et doit être considérée comme inexistante.

Bibliographie.

1. Kastners *Archiv fuer die gesammte Naturkunde*, 1826, t. **7**, p. 266.
2. *Journ. Pharm.* (2), 1840, t. **26**, p. 516.
3. Büchners *Repert. f. d. Pharm.*, 1840, t. **72**, p. 192 et *Ann. d. Chem. Pharm.*, 1840, t. **36**, p. 93.
4. *Arch. d. Pharm.*, 1890, t. **228**, p. 257.
5. *Pharm. Centralh*, 1892, t. **13**, p. 433.
6. *Bull. Sci. Pharm.*, 1910, t. **17**, p. 599.
7. *Annals of tropic. Medic. and Parasit.* (Univ. Liverpool), sér. T. M., 1910, t. **4**, p. 115.
8. Par suite d'une erreur difficilement explicable, Nierenstein désignait la guaranine sous le nom de guarinine.
9. Gab. Bertrand, *Bull. Soc. Pharm.*, 1910, t. **17**, p. 249.
10. On broie d'abord la pâte extrêmement dure dans un mortier, puis on passe la poudre grossière dans un moulin à café turc.
11. Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.*, 1901, (3), t. **25**, p. 379.
12. Il restait encore une petite quantité de caféine non dissoute (7e partie) insuffisante pour prendre la solubilité.

LES MÉTHODES D'HYDROGÉNATION DANS L'ANALYSE CHIMIQUE ORGANIQUE*

Par M. H. ter MEULEN

Mesdames et Messieurs,

Permettez-moi d'abord de vous dire que j'apprécie extrêmement l'honneur d'avoir été invité à faire une conférence ici, dans ce centre de Science qu'est la Sorbonne, et c'est avec grand plaisir que j'ai accepté cette aimable invitation.

Comme l'indique le titre de ma conférence, je me propose de vous parler de nouvelles méthodes d'analyse chimique organique. Ce n'est pas que ces méthodes nous manquent; au contraire, nous en possédons d'excellentes pour doser les éléments qu'on trouve dans les combinaisons organiques. Mais souvent les méthodes actuelles prennent beaucoup de temps et exigent beaucoup de soins; pour ne vous citer que quelques exemples : la méthode de Carius pour le dosage du soufre et des halogènes prend au moins un jour et souvent même plus; le dosage de l'arsenic et du mercure nécessite une destruction préalable de la matière organique au moyen d'acides nitrique et sulfurique, opération désagréable et de longue haleine. Si j'ose demander votre attention pour quelques méthodes nouvelles, c'est qu'elles sont plus simples et qu'elles prennent moins de temps, sans que l'exactitude des résultats soit diminuée.

Les méthodes employées ordinairement se basent sur une destruction par oxydation; la substance est attaquée en la chauffant avec des agents oxydants tels que l'oxyde de cuivre ou l'acide nitrique concentré. Dans les nouvelles méthodes la destruction par oxydation a été remplacée par une destruction par hydrogénation. On chauffe l'échantillon dans un courant d'hydrogène — quelquefois, mais pas toujours, en présence d'un catalyseur — et on obtient les éléments qu'on veut doser sous une forme facilement dosable : le soufre est transformé en hydrogène sulfuré, les halogènes en acides halogénés, l'azote en ammoniac, l'oxygène — qu'on peut aussi doser directement — est changé en eau, tandis qu'on obtient le mercure, l'arsenic et le cadmium à l'état métallique.

Le carbone ne peut pas être dosé de cette manière, ni, cela va sans dire, l'hydrogène lui-même; pour le dosage de ces deux éléments il y a cependant une méthode très simple, dont je parlerai à la fin de cette conférence.

(*) Conférence faite à la Sorbonne, le 12 mai 1931.

Il n'y a pas de méthode générale d'hydrogénation qui soit applicable à tous les dosages dont je viens de parler; chaque élément exige une manière spéciale. Je ne les décrirai pas en détail, cela prendrait trop de temps; je me bornerai à exposer les principes et à donner une description sommaire des appareils qu'on emploie.

La première application de la méthode d'hydrogénation a été le dosage du *soufre*. Un composé organique contenant du soufre donne toujours de l'hydrogène sulfuré quand on le chauffe; il importe cependant d'obtenir tout le soufre sous cette forme. On y parvient en chauffant dans un courant d'hydrogène et en faisant passer le mélange des gaz de la substance et de l'hydrogène en excès sur un corps solide porté au rouge; à cette haute température toutes les combinaisons du soufre, même les oxydes, sont réduites et tout le soufre est obtenu comme SH^2.

L'appareil consiste en un tube en quartz transparent (1) d'une longueur de 50 à 60 cm., dans lequel on introduit une nacelle en porcelaine contenant l'échantillon. Au milieu du tube se trouve une petite colonne d'amiante pure, chauffée au rouge par un four Fletcher; on fait passer de l'hydrogène pur par le tube et on gazéfie lentement l'échantillon au moyen d'un petit brûleur; les gaz de la substance, mélangés à l'hydrogène en excès passent sur l'amiante incandescente et tout le soufre est transformé en SH^2 qui est recueilli dans un tube à absorption, qui contient un peu de solution de soude caustique.

J'avais d'abord employé de l'amiante platinée, mais ce n'est pas nécessaire; on peut se passer de catalyseur, l'amiante chauffée au rouge suffit.

Quand le chauffage est terminé on fait couler le contenu du tube à absorption dans un excès de solution d'iode au vingtième, acidulé avec de l'acide chlorhydrique et on titre en retour l'excès d'iode avec du thiosulfate. On calcule la quantité de soufre d'après l'équation : $SH^2 + 2I = 2IH + S$

Voilà tout. Pour un échantillon de 30 mgr. l'hydrogénation prend une demi-heure, le titrage se fait en quelques minutes.

Si l'on a affaire à une substance qui se carbonise fortement par chauffage, ce qui est le cas avec certains acides sulfoniques, il faut prendre une précaution spéciale; le carbone pourrait retenir un peu de soufre ce qui ferait trouver un chiffre un peu trop bas. Pour éviter cela on mélange préalablement l'échantillon avec un peu de noir de platine; celui-ci sert de catalyseur et la formation d'hydrogène sulfuré est faite intégralement. Après l'analyse on récupère le noir de platine par calcination.

Les chiffres qu'on obtient ne diffèrent que très peu de la théorie.

Pour doser des quantités de soufre très petites, p. ex. dans les huiles minérales, on emploie une méthode colorimétrique, qui

(1) Les tubes en quartz transparents sont excellents; on peut les chauffer sans prendre les précautions qu'exigent les tubes en verre. Grâce à leur grande résistance on peut les employer pour des centaines d'analyses et malgré leur prix élevé, ils sont, à la longue, plus économiques que les tubes en verre.

repose sur la légère coloration brunâtre produite dans une solution de plombite de sodium par une solution très diluée de sulfure de sodium. On compare la couleur obtenue avec le contenu du tube à absorption, porté à un volume connu, avec celle que donne une solution étalon de sulfure de sodium. Un centième de mgr. de soufre peut être évalué sans difficulté, de sorte que l'analyse peut se faire avec une seule goutte de pétrole.

On s'attendrait à pouvoir doser les *halogènes* de la même manière; en mettant dans la nacelle une substance contenant Cl au lieu de S et en opérant de la même manière que pour le dosage du soufre il était assez probable de trouver tout le chlore sons la forme d'acide chlorhydrique dans le tube d'absorption. Mais ce n'est pas le cas; la transformation en ClH n'est que très incomplète. J'ai essayé plusieurs catalyseurs : noir de platine, argent, palladium, mais sans résultat : on n'obtient qu'une partie du chlore comme ClH. Heureusement il y a un catalyseur gazeux qui rend la transformation complète : le gaz ammoniac. Si l'on chauffe l'échantillon dans un courant d'hydrogène chargé d'ammoniac tout le chlore se dépose comme chlorure d'ammonium dans le tube et on n'a pas besoin d'un catalyseur solide.

L'appareil est très simple et consiste principalement en un tube en quartz vide. Le milieu du tube est chauffé au rouge au moyen d'un four Fletcher; on dirige par le tube un courant d'hydrogène qu'on a fait barboter dans un flacon laveur contenant une solution d'ammoniaque concentrée, et on gazéifie lentement l'échantillon qui se trouve dans une nacelle. L'halogénure d'ammonium se dépose immédiatement après la partie chauffée contre les parois froides du tube.

Il faut remarquer que c'est le même cas si l'on a affaire à des dérivés iodés. On s'attendrait à ce que l'iodure d'ammonium soit dissocié dans la partie incandescente du tube, d'abord en ammoniaque et en acide iodhydrique, ensuite en hydrogène et iode libre; mais cela n'a pas lieu; en présence d'ammoniaque on n'obtient pas d'iode libre et le sublimé d'iodure d'ammonium est parfaitement blanc.

On rince le tube avec de l'eau et on peut procéder au dosage de l'halogène soit par voie volumétrique, soit en pesant comme sel d'argent. Mais il faut commencer par faire bouillir la solution pendant quelques minutes après l'avoir acidulée avec de l'acide acétique; le sublimé blanc renferme toujours un peu de cyanure d'ammonium qui donnerait lieu à des erreurs. En faisant bouillir la liqueur acidulée, l'acide cyanhydrique est chassé et le dosage peut être effectué.

Cette méthode m'a donné de très bons résultats, mais mes étudiants trouvaient quelquefois des chiffres trop bas. Les pertes étaient causées par des traces d'halogénure d'ammonium qui, au lieu de se déposer contre les parois du tube, s'échappaient sous la forme d'un léger brouillard qu'on ne peut pas retenir, même en mettant un tampon d'amiante au bout du tube. Ces brouillards se forment quand on chauffe trop rapidement; on peut les éviter en usant de patience, mais il vaut mieux changer la méthode de

manière à empêcher les brouillards d'échapper. L'appareil modifié renferme au bout du tube où sortent les gaz une nacelle en porcelaine contenant du carbonate de baryum, qu'on chauffe au rouge au moyen d'un brûleur. Le chlorure d'ammonium, passant sur la baryte incandescente, est dissocié et l'acide chlorhydrique est absorbé par la baryte.

L'hydrogénation est favorisée en introduisant une mince feuille de nickel, roulée en spirale, au milieu du tube en quarts; ce nickel agit comme catalyseur si on le chauffe au rouge au moyen d'un brûleur et on peut se passer du four Fletcher.

L'hydrogénation est terminée en trois quarts d'heure si l'on opère sur un échantillon de 50 mgr. Les résultats sont très satisfaisants.

Pour le dosage de l'*azote* un catalyseur est indispensable: après quelques essais infructueux j'ai adopté le nickel finement divisé, le même catalyseur qui a servi à vos célèbres compatriotes MM. Sabatier et Senderens, à faire leurs belles synthèses de combinaisons organiques. Voici le principe du dosage : un composé organique finement pulvérisé et bien mélangé avec du nickel obtenu par la réduction de l'oxyde, donne tout son azote sous la forme d'ammoniaque quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène. Pour être sûr d'une transformation intégrale on fait passer le mélange des gaz sur de l'amiante nickelée. L'ammoniaque est dosé par titrage avec un acide au fur et à mesure qu'il se dégage.

L'analyse se fait dans un tube eu quartz qui contient au milieu une colonne d'amiante mélangée à du nickel réduit; cette colonne est retenue à sa place par deux tampons d'amiante. Cette partie du tube est placée dans une boîte en carton d'amiante qui sert de four; dans le fond de la boîte se trouvent deux trous sous lesquels on met deux brûleurs; les gaz de combustion circulent dans la boite et sortent par des trous percés dans un couvercle mobile; un thermomètre, placé dans un des trous, indique la température, qu'on peut facilement amener à environ 300° et maintenir suffisamment constante. On met dans le tube, du côté où l'on introduit l'hydrogène, une nacelle en porcelaine contenant l'échantillon mélangé à du nickel; l'autre bout du tube est relié à un tube à absorption, dont la forme permet d'y faire couler goutte à goutte de l'acide titré qui se trouve dans une burette placée au-dessus.

On chauffe la boîte à 250-350° en faisant passer un courant d'hydrogène; puis on introduit une nacelle dans le tube et on fait la lecture de la burette; ensuite on laisse tomber une goutte d'acide dans le tube à absorption où se trouve déjà une goutte de méthyl-orange et on commence à chauffer prudemment la nacelle. Il ne faut jamais chauffer trop vite en faisant des analyses selon la méthode d'hydrogénation, parce qu'un dégagement trop rapide des gaz de l'échantillon pourrait occasionner qu'il y eut trop peu d'hydrogène pour la réduction. Il faut qu'il y ait toujours de l'hydrogène eu excès.

Dès que la formation d'ammoniaque commence on observe un virage dans le tube à absorption; la couleur du liquide était

rouge, elle devient jaune; on ajoute goutte à goutte l'acide pour maintenir la couleur rouge en évitant un gros excès d'acide. Il est facile ainsi de suivre la marche de l'analyse: dès que le virage cesse, l'hydrogénation est terminée. On fait la lecture de la burette et on titre en retour le faible excès d'acide dans le petit tube avec une solution de carbonate de sodium au centième. En connaissant la quantité d'ammoniaque dégagée on connait la teneur en azote de la substance; l'analyse dure environ une heure pour un échantillon de 50 mgr.

Si l'on fait l'analyse de substances contenant des halogènes il faut prendre la précaution de retenir les acides halogénés qui se forment pendant l'hydrogénation. On raccourcit la colonne d'amiante nickelée de quelques centimètres et on dispose — du côté de la burette — une petite quantité de chaux sodée : l'ammoniaque passe, l'acide est retenu.

Les chiffres qu'on trouve pour l'azote sont très près de ceux qu'exige la théorie. Même des substances explosives comme le trinitrotoluène — qu'il faut naturellement chauffer bien prudemment — dégagent d'une façon très régulière tout leur azote sous la forme d'ammoniaque.

Il me faut cependant avouer qu'il y a quelques composés organiques qui ne se prêtent pas au dosage de cette manière, parce qu'ils se décomposent très vite en donnant de l'azote gazeux. C'est le cas entre autres pour la nitroguanine et le pentaméthylènetétrazol; les composés renfermant le groupe NO^3 (p. ex. le fulmicoton) donnent aussi des chiffres un peu trop faibles. Mais ce sont des exceptions, la grande majorité des composés azotés donne des chiffres exacts.

Il est clair que si le nickel agit comme catalyseur il faut qu'il y ait un contact très intime entre le nickel et la substance. On réalise cela de différentes manières. D'abord on peut, comme je viens de le dire, pulvériser très finement la substance et la mélanger très bien avec le nickel. On peut aussi dissoudre la substance dans un dissolvant approprié et ensuite ajouter du nickel jusqu'à ce qu'il ait absorbé le liquide; en chauffant la nacelle dans le tube en quartz la substance se trouvera très bien répartie sur la surface du nickel, après l'évaporation du dissolvant. Quelquefois on pourra employer l'eau; pour les substances basiques (p. ex. les alcaloïdes) on prendra quelques gouttes d'acide formique qu'on dilue avec de l'eau ; pour les substances d'une caractère acide et pour les albuminoïdes on se sert d'une solution diluée de potasse caustique.

Quand on a affaire à des substances qu'on ne peut ni dissoudre, ni pulvériser, ce qui est le cas pour beaucoup de matières d'origine animale ou végétale on opère d'une autre manière; on mélange la substance dans la nacelle avec du formiate de nickel et un peu d'eau; dès qu'on chauffe la nacelle dans l'appareil, le formiate se dissout et pénètre dans la substance; après l'évaporation du liquide on chauffe plus fortement pour réduire le formiate et le nickel se trouve très bien réparti dans l'échantillon. Le dégagement d'ammoniaque ne rencontre aucune difficulté,

En comparant les résultats de la méthode par hydrogénation

avec ceux de la méthode de Kjeldahl, qui est universellement employée pour les analyses techniques, on trouvera souvent que la méthode de Kjeldahl donne des chiffres plus bas. Ce n'est pas surprenant; MM. Fleury et Levaltier ont démontré il y a quelques années (2) qu'en faisant le dosage selon Kjeldahl il y a quelquefois une perte d'azote causée par l'échappement d'azote à l'état gazeux.

Pour le blanc d'œuf et le gluten de froment on trouve les mêmes chiffres avec les deux méthodes; pour le lait, le beurre, le sang et surtout la levure, les chiffres obtenus par hydrogénation sont plus hauts. La méthode décrite permet de doser des quantités d'azote très petites, le liquide dans le tube à absorption ayant un petit volume; un ou deux centièmes de cm^3 d'acide au centième produisent déjà un virage: cela correspond à environ $0^{mgr},002$ d'azote; une seule goutte de lait, de salive, une larme pesant 30 mgr. suffisent à faire un dosage très exact de l'azote.

Deux substances ont donné des difficultés pour le dosage de l'azote par hydrogénation : la houille et le coke. Même en prenant toutes les précautions que je viens de décrire, on trouve un chiffre trop bas.

Cela provient de ce que l'azote est très solidement lié avec le carbone; il faudra donc chercher à le faire disparaître et on peut réaliser cela en chauffant l'échantillon avec du carbonate de sodium en présence de vapeur d'eau; le carbone est transformé en oxyde de carbone : $C + CO^3Na^2 + H^2O = 2NaOH + 2CO$.

L'azote qui était combiné avec le carbone forme du cyanure de sodium qui, selon une réaction bien connue, donne de l'ammoniaque par chauffage avec de la vapeur d'eau.

On mélange donc l'échantillon de houille ou de coke avec un excès de carbonate de sodium et on effectue l'hydrogénation avec de l'hydrogène qu'on a fait passer par un petit ballon contenant de l'eau bouillante.

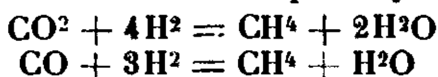
Le dosage de l'*oxygène* se base sur le fait que l'oxygène d'une combinaison organique est transformé en eau par une hydrogénation suffisante; on recueille et on pèse cette eau dans un tube à chlorure de calcium.

L'hydrogène doit être très pur et notamment être exempt d'oxygène et de vapeur d'eau. On le lave d'abord au permanganate, puis on le fait passer par un tube où se trouve de l'amiante platinée, chauffée au rouge. Les traces d'oxygène sont changées en eau qu'on fait absorber par du chlorure de calcium. L'hydrogène ainsi purifié est introduit dans l'appareil qui sert au dosage; il se compose d'un tube en quartz d'une longueur de 90 cm. où se trouvent successivement, en commençant par le côté où l'hydrogène entre : une nacelle contenant l'échantillon, une colonne d'amiante pure (15 cm.) chauffée au rouge par un four Fletcher et une nacelle en nickel chargée de nickel en poudre, qu'on chauffe à 350° au moyen d'une boite en carton d'amiante, égale à celle qu'on emploie pour le dosage de l'azote. L'autre bout du tube est relié à deux tubes en U

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. 37, p. 330.

contenant du chlorure de calcium et un tube en U avec de la chaux sodée.

Considérons d'abord le cas où la substance ne contienne que C,H et O. En chauffant l'échantillon il est gazéifié ; le mélange des gaz et de l'hydrogène en excès passe sur l'amiante incandescente où il y a formation d'eau, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures simples. L'eau contient déjà l'oxygène sous la forme voulue, mais CO^2 et CO doivent être réduits ; cela a lieu en faisant usage de la synthèse du méthane trouvée par MM. Sabatier et Senderens (3) : sous l'influence du nickel comme catalyseur, les deux oxydes du carbone sont réduits par l'hydrogène :



$$CO^2 + 4H^2 = CH^4 + 2H^2O$$
$$CO + 3H^2 = CH^4 + H^2O$$

De cette manière tout l'oxygène est transformé en eau.

Le nickel se trouve sous forme de poudre fine dans la longue nacelle ; j'évite ici l'emploi de l'amiante qui retient souvent un peu d'eau.

Quelquefois des traces d'acide carbonique échappent à la réduction ; pour ne pas les perdre, un tube à chaux sodée est relié aux tubes contenant le chlorure de calcium. L'augmentation du poids de ces trois tubes nous fait connaître les poids de l'eau et de l'acide carbonique qui sont produits par l'hydrogénation et nous permet de calculer la quantité d'oxygène renfermée dans l'échantillon.

Si la substance contient du soufre, des halogènes ou de l'azote il faut prendre des précautions spéciales. Prenons le dernier cas, qu'il y ait de l'azote : les gaz sortant du tube contiendront de l'ammoniaque, qui, étant absorbé par le Cl^2Ca humide, donnera un chiffre trop élevé pour l'oxygène. On emploiera alors, au lieu du tube en U ordinaire, un tube de forme spéciale ; il contient un peu d'acide sulfurique dilué, de titre connu, et, dans une partie séparée, du chlorure de calcium. Les gaz passant par cet appareil cèdent l'ammoniaque à l'acide et l'eau au chlorure de calcium. L'augmentation du poids du tube est donc égale à eau + ammoniaque ; on détermine le poids de l'ammoniaque en titrant en retour l'excès de l'acide contenu dans le tube et on trouve par soustraction le poids de l'eau.

La présence du soufre nécessite aussi une modification de la manière d'analyser, parce que les gaz sortant du tube contiendraient de l'hydrogène sulfuré qui serait absorbé par la chaux sodée. Le nickel finement divisé retient entièrement SH^2 pourvu que la température ne soit pas trop élevée ; à cet effet on installe derrière la boîte en carton d'amiante une seconde boîte, plus petite, qu'on ne chauffe qu'à 150° ; à cet endroit le tube en quartz porte également une nacelle en nickel chargée de nickel ; elle retient tout le soufre qui se trouve dans les gaz.

Les halogènes sont aussi retenus plus ou moins complètement par le nickel ; si l'on emploie la même modification de l'appareil que pour le dosage des substances contenant S, la majeure partie des halogènes sera absorbée par le nickel de la deuxième boîte. Pour

(3) *C. R.*, 1902, t. **134**, pp. 514 et 689.

éviter les erreurs qui seraient causées par les traces qui passent, on emploie le même tube en U qui a servi pour retenir l'ammoniac, mais au lieu d'acide sulfurique, on y introduit une petite quantité de solution titrée de nitrate d'argent. L'augmentation du poids de ce tube est due à l'eau et à l'acide halogéné; on titre en retour l'excès de nitrate d'argent ce qui fait connaître le poids de l'acide halogéné et on déduit le poids de l'eau par soustraction.

Les résultats sont très exacts; même pour le chloranile, qui contient 57,4 0/0 de Cl, on trouve de bons chiffres pour la teneur en oxygène.

Le dosage de l'*arsenic* se fait dans un tube en quartz portant un petit tube rodé sur le premier. L'échantillon se trouve dans une nacelle en porcelaine; les gaz qui résultent du chauffage sont entraînés par l'hydrogène et passent sur une colonne d'amiante chauffée au rouge, qui se trouve au milieu du tube. Les combinaisons d'arsenic sont réduites et l'arsenic se dépose à l'état libre sous la forme d'un miroir noir sur les parois froides du tube; au moyen d'une petite flamme on le chasse dans le tube rodé, qu'on a pesé préalablement. Pour empêcher de légères traces d'arsenic de se perdre en étant entraînées par le courant d'hydrogène, on met une petite spirale en platine au bout du second tube et on la chauffe au rouge au moyen d'un brûleur; le platine incandescent retient facilement les traces d'arsenic.

L'augmentation de poids du petit tube rodé nous fait connaître le poids de l'arsenic renfermé dans l'échantillon.

En faisant le dosage de cette manière on évite la destruction de la matière organique par NO^3H et SO^4H^2 qui est nécessaire pour le dosage ordinaire. Les résultats qu'on obtient sont très bons, de même que ceux que donnent les dosages par hydrogénation du *mercure* et du *cadmium*. Ces dosages se font à peu près de la même manière que celui de l'arsenic; seulement on donne la forme d'U au petit tube rodé quand ou fait le dosage du mercure.

Comme je l'ai dit au début, la nouvelle méthode de dosage de C et H n'est pas basée sur l'hydrogénation; ces deux éléments sont oxydés et pesés comme acide carbonique et eau, mais d'une manière très simple, élaborée par M. Heslinga.

Le dosage est fondé sur le fait qu'un composé organique, mis en contact avec du bioxyde de manganèse chauffé à environ 400° en présence d'un excès d'air, est oxydé complètement. Le MnO^2 agit en partie comme agent oxydant, mais il joue aussi le rôle de catalyseur; la quantité d'oxygène qu'il perd est moindre que la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation; le reste est fourni par l'air.

La combustion est effectuée dans un tube en quartz transparent, qui renferme au milieu une colonne de MnO^2, d'une longueur de 12 cm. qu'on chauffe à 400° au moyen d'un four en carton d'amiante, analogue à celui qu'on emploie pour le dosage de l'azote; un seul brûleur suffit à obtenir la température voulue.

L'échantillon, pesant environ 50 mgr., se trouve dans une petite nacelle; on fait passer par le tube un courant d'air pur et sec et on chauffe doucement l'échantillon de manière à exécuter une combus-

tion en une demi-heure. Les gaz provenant de la substance, en passant sur le catalyseur, sont transformés en eau et en acide carbonique, qu'on recueille dans des tubes à chlorure de calcium et chaux sodée, reliés au tube de combustion.

Le bioxyde de manganèse peut être préparé de différentes manières; on l'obtient soit en précipitant une solution de sulfate de manganèse avec du permanganate de potassium en présence d'acide nitrique, soit, comme le propose M. Alsberg, de l'Université de Stanford, en réduisant une solution de permanganate d'ammonium par de l'alcool méthylique. Le MnO^2 doit être bien séché; on le retient à sa place dans le tube au moyen de deux tampons de fil d'argent très fin, qui sont préférables à des tampons d'amiante qui pourraient retenir de l'eau.

Si la substance contient Cl, Br ou I on ajoute un peu de PbO^2 au MnO^2, ce qui fait que les halogènes sont complètement retenus. Pour faire l'analyse des substances contenant du soufre, on fait sortir une partie du catalyseur hors du four et on recouvre cette partie par un petit cylindre en cuivre. La température y est plus basse que celle du four et le SO^4Mn, qui se forme par la combinaison de MnO^2 et des oxydes de soufre, n'est pas dissocié.

Les substances renfermant de l'azote exigent également une légère modification; on fait sortir hors du tube une petite quantité de PbO^2, qu'on recouvre aussi d'un cylindre en cuivre; le PbO^2 absorbe les vapeurs nitreuses en formant du nitrate de plomb, stable à cette température.

L'analyse ne prend que peu de temps et n'exige que l'emploi de deux brûleurs; les chiffres qu'on obtient pour les substances pures s'accordent très bien avec la théorie.

Résultats d'analyse par hydrogénation.

Soufre.

	Tr. 0/0	Th. 0/0		Tr. 0/0	Th. 0/0
Sulfonal	28.0	28.0	Thiohydantoïne	27.6	27.6
Acide sulfanilique	16.7	16.75	Acide napthionique	14.3	14.35
Sulfobenzide	14.9	14.7			

Halogènes.

	Tr. 0/0	Th. 0/0	
Dichloraniline	43.6	43,8	0/0 de Cl
Hexachloréthane	89.5	89.9	—
Dichlorobenzène	48.2	48.3	—
Dibromoanthracène	47.7	47.6	de Br
Dibromonitraniline	54.1	54.0	—
Iodoforme	96.5	96.7	de I

Azote.

	Tr. 0/0	Th. 0/0		Tr. 0/0	Th. 0/0
Acétanilide	10.30	10.35	Cinchonine	9.51	9.52
m-Dinitrobenzène	16.70	16.66	Strychnine	8.30	8.37
Diphénylamine	8.21	8.28	*p*-Bromo-anilide	8.12	8.15
o-Nitrophénol	10.10	10.07	Trinitrotoluène	18.41	18.50

	Hydrogénation 0/0	Kjeldahl 0/0		Hydrogénation 0/0	Kjeldahl 0/0
Chair de bœuf....	3.72	3.64	Levure...........	2.53	2.29
Blanc d'œuf séché.	12.3	12.3	Levure.......... ..	2.43	2.07
Sang de cheval ...	2.06	1.81	Beurre...........	0.122	0.104
Gluten de froment.	10.5	10.5	Lait	0.55	0.52

Oxygène.

	Tr. 0/0	Th. 0/0		Tr. 0/0	Th. 0/0
Acide succinique....	54.1	54.2	Acide benzoïque....	26.8	26.2
Saccharose	51.5	51.4	Sulfonal............	28.3	28.0
Anthraquinone......	15.2	15.4	Ac. chlorobenzoïque.	20.3	20.5

Arsenic.

	Tr. 0/0		Th. 0/0
Acide cacodylique...	54.5	54.4	54.4
Stovarsol	27.2	27.3	27.2
Atoxyl	24.0	23.9	24.1

Mercure.

	Tr. 0/0				Th. 0/0
$(C^6H^5)^2Hg$	56.4	56.3	56.5	56.8	56.6
$(C^2H^5S)^2Hg$	62.0		62.0		62.1
$(CH^3)^2CH$-S-HgCl.......	64.5				64.5
$(CH^3)^2CH$-CH^2-S-HgCl..	61.7				61.7

BIBLIOGRAPHIE.

Dosage du soufre, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1922, p. 112; *Chem. Weekbl.*, 1926, p. 348 et 1930, p. 19.
Dosage des halogènes, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1923, p. 1093 et 1928, p. 698.
Dosage de l'azote, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1924, p. 643; 1925, p. 271; 1930, p. 396; *Chem. Weekbl.*, 1926, p. 348; *Amer. Ch. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 1037.
Dosage de l'oxygène, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1922, p. 509 et 1924, p. 899; *Chem. Weekbl.*, 1926, p. 348 et 1930, p. 18.
Dosage de l'arsenic, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1926, p. 365.
Dosage du mercure, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1926, p. 368.
Dosage du cadmium, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1929, p. 198.
Dosage du carbone et de l'hydrogène, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1924, p. 551; *Chem. Weekbl.*, 1926, p. 168; *Amer. Ch. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 1037.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 JUILLET 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté :

Est présenté pour être membre titulaire :

M. Roger CHATELET, préparateur à l'Ecole des Mines, Cours Faunel, Saint-Etienne, présenté par MM. LEMARCHAND et AUMÉRAS.

La Société a reçu la thèse de M. L. J. HASKELBERG : *Recherches sur la préparation des glycérides des amino-acides.*

Trois plis cachetés ont été reçus :

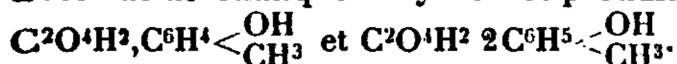
Pli N° 557, de M. B. ROTHSTEIN, déposé le 1er juillet 1931 ;
Pli N° 558, déposé le 10 juillet, par M. G. DARZENS ;
Pli N° 559, de M. QUELET, déposé le 9 juillet.

Sur la séparation des crésols et les propriétés du méta crésol pur.

M. G. DARZENS, après avoir fait remarquer qu'il existe encore une incertitude sur le point de fusion du méta crésol, expose un nouveau procédé de séparation du méta et du para crésol dont le principe a été exposé dans un brevet déjà ancien, mais dont la partie scientifique n'a jamais été publiée.

Ce procédé repose sur ce fait que le méta crésol a la propriété de donner, avec l'acétate de sodium anhydre, un complexe de formule $5CH^3CO^2Na,2C^6H^4<^{OH\ (1)}_{CH^3\ (3)}$ relativement stable et non dissociable par l'action des solvants organiques.

Le para crésol n'a pas cette propriété mais, par contre, il donne avec l'acide oxalique anhydre des produits d'addition de formule :


$C^2O^4H^2,C^6H^4<^{OH}_{CH^3}$ et $C^2O^4H^2\ 2C^6H^5<^{OH}_{CH^3}$.

En traitant une solution d'un mélange de méta et para crésols dans un solvant anhydre, soit par l'acétate de sodium, soit par l'acide oxalique on peut en extraire successivement les 2 crésols.

Le méta crésol pur fond à $+11°,8$, son dérivé acétylé fond à $+12°$ et son dérivé benzoylé à $+56°$ En le nitrant dans les conditions données par Raschig pour doser le méta crésol dans les mélanges il donne 184 0/0 de trinitrométacrésol au lieu de 174 comme il est généralement admis et ce taux de nitration se maintient dans les mélanges; il en résulte qu'un méta crésol donnant à l'épreuve Raschig 174 0/0 de trinitro n'est en réalité qu'à 94,5 0/0.

Sur la bromuration du méta crésol.

MM. G. Darzens et A. Lévy ont repris l'étude de la bromuration directe du méta-crésol en vue surtout de fixer la constitution du dérivé monobromé déjà obtenu par Walther et Zippa. Ils ont pu montrer qu'il s'agit bien du dérivé para bromé par rapport à la fonction phénol comme les auteurs cités l'avaient supposé sans preuves.

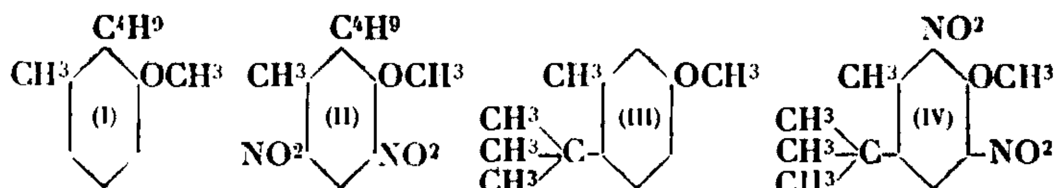
A cet effet le méta crésol bromé a été successivement transformé en son éther méthylique puis en dérivé organo-magnésien et enfin en acide carboxylique par fixation de CO^2 sur ce dernier. Ils ont obtenu ainsi l'acide 4-méthoxy. 2-méthyl benzoïque fondant à 176° déjà obtenu par Schall.

Le parabromométacrésol fond à 63°, son dérivé acétylé à 10°,5; son dérivé benzoylé à 83°; enfin son éther méthylique à 9°,5.

MM. G. Darzens et A. Lévy n'ont pas pu obtenir par bromuration directe le métabromométacrésol que Claus et Hirsch prétendent avoir obtenu par bromuration de l'aoétylmétacrésol; dans cette réaction il ne se forme que le dérivé para.

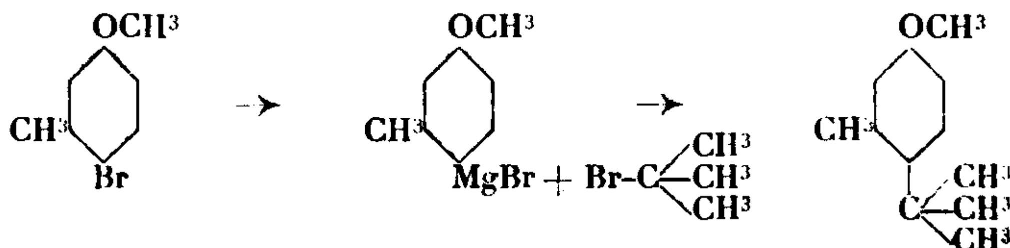
Sur la constitution de l'éther méthylique du butyl-métacrésol et son dérivé dinitré : le musc ambrette.

MM. G. Darzens et A. Lévy ont repris l'étude de l'éther méthylique du butylmétacrésol dont le dérivé dinitré se trouve dans le commerce sous le nom de musc ambrette et dont on admet actuellement la formule de constitution représentée par la formule II, en donnant au carbure la formule I :



Après avoir obtenu le carbure à l'état pur, fondant à 23°,4, alors qu'il est décrit comme liquide, ils montrent qu'il a une constitution représentée par la formule III, ce qui les amène à donner au musc ambrette la formule IV.

La constitution du carbure (formule III) a été démontrée d'une façon indubitable en en réalisant la synthèse par condensation du bromure de butyl tertiaire avec l'éther méthylique du parabromométacrésol suivant la réaction :



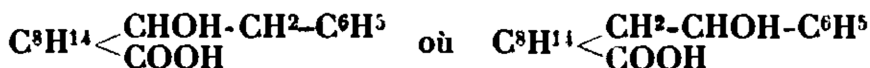
MM. G. Darzens et A. Lévy terminent en faisant remarquer que les mauvais rendements généralement signalés dans la préparation du musc ambrette sont dus uniquement, d'une part, à l'emploi d'un carbure impur et, d'autre part, à la débutylation très facile au cours de la nitration si celle-ci est opérée à une température trop élevée. Cette débutylation donne de l'éther méthylique du dinitrométacrésol fondant à 101° déjà signalé et un dérivé mononitré fondant à 72° non encore décrit.

Sur l'acide hydroxybenzylcampholique.

M. L. Palfray expose ce qui suit :

L'acide hydroxybenzylcampholique avait été préparé par MM. A. Haller et Minguin, puis A. Haller et Weimann.

Ils hésitèrent sur sa constitution qui pouvait être :



$$C^8H^{14}{<}\begin{matrix}CHOH\cdot CH^2\text{-}C^6H^5\\COOH\end{matrix} \quad \text{où} \quad C^8H^{14}{<}\begin{matrix}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5\\COOH\end{matrix}$$

Ils s'arrêtèrent à cette dernière formule.

Mais Rupe et Blechsmidt la contestèrent et donnèrent leur préférence à la première.

Nous avons repris ce travail et obtenu cet acide par une voie qui ne laisse place à aucune équivoque. C'est bien la dernière formule qui convient au corps étudié. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin.*

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 6 JUIN 1931.

Présidence de M. Bourion, *président.*

Sur les orthométhylcyclohexanols.

M. Horeau expose ce qui suit :

M. Vavon et Mlle Perlin (*Bull. Soc.*, juillet 1929) ont obtenu deux orthométhylcyclohexanols par hydrogénation de l'orthométhylcyclohexanone, l'un *A*, en employant le sodium et l'alcool, l'autre *B*, en employant le platine en milieu chlorhydrique.

Gough, Hunter et Kenyon ont également décrit deux orthométhylcyclohexanols, l'un identique à A, l'autre C, différent de B. L'alcool C est obtenu par le procédé suivant : on fait le paratoluène sulfonate de A, on le décompose par l'acétate de sodium, et saponifie l'acétate ainsi formé.

D'après les auteurs, il se ferait une isomérisation analogue à l'inversion de Walden, H et OH échangeant leurs positions — ce qui conduirait du trans au cis, ou inversement.

Les constantes physiques des dérivés des 3 alcools A, B, C, sont les suivantes :

	Phényl-uréthane	Phtalate acide	Succinate acide	Paranitro benzoate
A........	104-105	124-125	43-44	65
B........	93	104-105	44-44,5	115
C........	78-80	89-90	30-31	35-36

Il est impossible d'admettre l'identité des alcools B et C en supposant l'existence de 2 variétés cristallines pour tous les dérivés. Il est difficile aussi d'admettre que B soit un isomère stérique de C, conformément aux schémas de *Sachse*, car on n'a jamais pu démontrer l'existence de semblables isomères.

MM. Vavon et Horeau ont pensé que dans la réaction des auteurs anglais il a pu se faire un α-éthylcyclopentanol au lieu d'un α-méthylcyclohexanol. Le passage d'un cycle en C^6 à un cycle en C^5 a déjà été souvent constaté, par exemple quand on fait agir les magnésiens sur la chlorocyclohexanone, le chlorocyclohexanol ou l'oxyde de cyclohexène.

Ils ont réalisé la synthèse de l'éthylcyclopentanone par la suite des réactions : cyclohexanol → acide adipique → adipate diéthylique → éther de Dieckmann → éthyléther de Dieckmann → éthylcyclopentanone.

L'éthylcyclopentanol, préparé par hydrogénation de cette cétone en milieu acéto-chlorhydrique, a donné comme points de fusion de sa phényluréthane 80°-80°,5 et de son phtalate acide 89°-90°.

Ce sont précisément les constantes physiques de la phényluréthane et du phtalate C.

Le travail est poursuivi en vue de vérifier si l'alcool C est bien identique à l'éthylcyclopentanol, et s'il y a bien eu rupture du cycle en C^6 et régression au cycle en C^5.

Sur la détonation des explosifs solides.

MM. Laffitte et Patry exposent les résultats de leurs recherches sur les phénomènes provoqués par la détonation des explosifs solides.

Pour enregistrer non seulement les phénomènes lumineux, mais aussi ceux qui sont incapables d'impressionner la pellicule sensible on a complété le dispositif habituel de la méthode de Mallard et Le Chatelier par une lampe à arc donnant un faisceau lumineux intense ; avant de pénétrer dans l'objectif photographique, celui-ci traverse la zone où se produisent les perturbations à étudier qui sont ainsi enregistrées photographiquement.

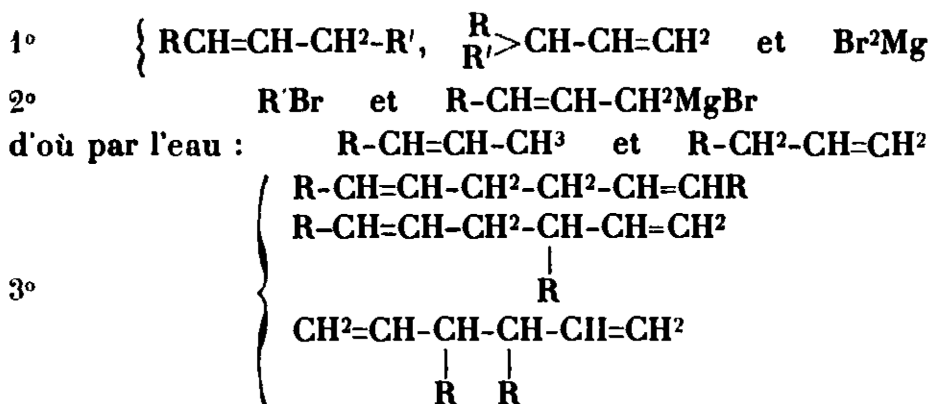
Lorsqu'un explosif détone dans un tube de verre, il se propage dans les parois de celui-ci (et bien au delà de la partie occupée par l'explosif) un phénomène qui rend le verre partiellement et quelquefois même complètement opaque. La vitesse de propagation est de l'ordre de 6000 m./sec. environ et ne s'amortit pas sensiblement sur des longueurs de l'ordre de 1 m.

On a aussi étudié la propagation des gaz lumineux lancés en

avant par la détonation de l'explosif, ainsi que celle de l'onde de choc non lumineuse. Les vitesses de ces deux phénomènes ont été mesurées à différentes distances de la colonne d'explosif.

M. Ch. Prévost expose ce qui suit :

La réaction de R-CH=CH-CH^2-Br sur R'MgBr donne lieu aux produits ci-dessous :

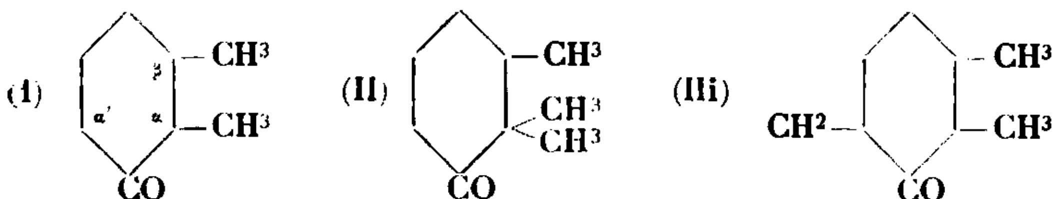


Le rendement en ces différents dérivés varie nettement avec R et R'.

Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones.

Comme complément à une précédente communication (*Bull.*, 1931, t. **49**, p. 503) MM. Cornubert et Maurel ont développé la suite de leurs recherches sur les phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones.

1. Ils ont examiné la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone I et ont obtenu un mélange de 77 0/0 (au plus) de β.α.α-triméthylcyclohexanone II et de 23 0/0 (au moins) de β.α.α'-triméthylcyclohexanone III. Ce résultat est conforme à l'ensemble des conclusions précédemment formulées : 1° la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone donne 85–90 0/0 de dérivé α.α de type II et 15-10 0/0 d'isomère α.α' de type III ; 2° la monométhylation de la β-méthyl-



cyclohexanone donne en majeure partie la β.α'-diméthylcyclohexanone ; 3° la méthylation de la β.α'-diméthylcyclohexanone ne fournit que la β.α'.α'-triméthylcyclohexanone. L'influence favorable du groupe méthyle en β sur la mobilité des atomes d'hydrogène en α' se trouve ainsi nettement acquise par cet ensemble de résultats.

2. Ils ont examiné aussi la benzylation de l'α-benzylcyclohexanone et ont trouvé environ 99 0/0 de dérivé dissymétrique IV (F. 54°) et 1 0/0 de dérivé symétrique V (F. 103°). Le groupe benzyle (et les autres groupes d'ailleurs) donnent donc naissance à des phénomènes

d'orientation qui ne peuvent s'expliquer par la notion de l'encombrement des groupes substituants.



IV $-CH^2-CO-C(C^7H^7)^2-$ V $-CH(C^7H^7)-CO-CH(C^7H^7)-$

Phénomènes d'extinction chez les cétones.

MM. Cornubert et Sarkis ont continué l'étude de la propriété ultime du carbonyle et de la limite de la notion chimique de fonction. Dans l'état actuel de leurs recherches, l'α.α'-tétrapropylcyclohexanone, l'α.α'-tétrabenzylcyclohexanone, l'α.α'-dipropyldiisopropylcyclopentanone se sont comportées comme les β- et γ-méthyl-α.α'-tétrapropylcyclohexanones ; elles n'ont donné ni oxime ni semicarbazone, ni alcool tertiaire avec l'iodure de méthylmagnésium, mais ont engendré l'alcool secondaire correspondant par le sodium et l'alcool. L'α.α'-tétraméthylcyclohexanone, qui donne une oxime et pas de semicarbazone, a réagi avec l'iodure de méthylmagnésium.

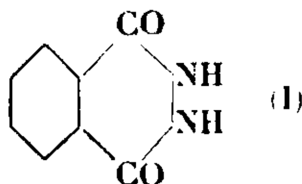
Ces études sont poursuivies.

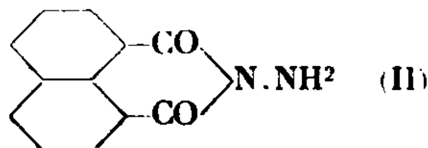
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 85. — Action de l'hydrate d'hydrazine sur l'anhydride camphorique; par V. ALEXA et G. GHEORGHIU.

(12.5.1931.)

1. Les produits de l'action de l'hydrazine sur les anhydrides des diacides varient avec la nature de l'acide. Ainsi l'anhydride phtalique et ses dérivés nitrés et aminés donnent exclusivement des phtalhydrazides (1.4-dioxyphtalazines) du type I (1), tandis que l'anhydride naphtalique donne une N-amino naphtalimide II (2) :



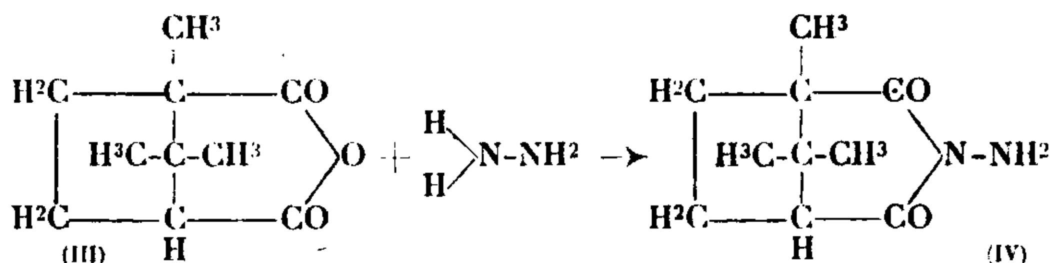


Il parait donc probable que, ici encore, le cycle à six atomes

(1) Försterling, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1895, t. 51, p. 371. — Rotemburg, *D. ch. G.*, t. 29, p. 694. — Curtius, *J. f. prakt. Ch.*, t. 76, p. 311 ; t. 91, p. 97.

(2) A. Ostrogovich et M. Mihailescu, *Gazz. chim. ital.* (2), 1911, t. 41.

tend à se former exclusivement. De ce point de vue il était donc instructif de vérifier si l'anhydride camphorique (III) se comporte conformément à cette théorie, suivant laquelle le produit de la réaction devrait être exclusivement la N-aminocamphorimide IV :



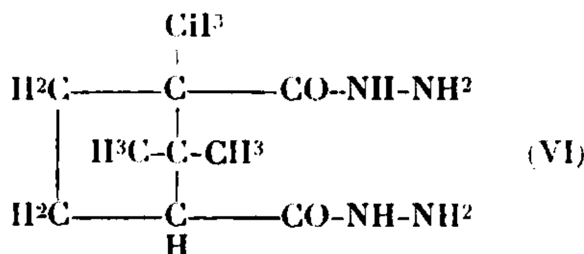
2. L'influence de la nature de l'anhydride d'acide dans ses réactions se manifeste souvent de deux autres manières encore. D'un côté on obtient fréquemment (3) les dihydrazides :



D'un autre côté on a observé constamment que les anhydrides des acides succinique, glutarique, maléique, etc., réagissent avec l'hydrate d'hydrazine en donnant des produits gommeux et incristallisables, très difficiles à purifier, ce qui d'ailleurs explique pourquoi l'étude de ces dérivés (4) est si peu avancée.

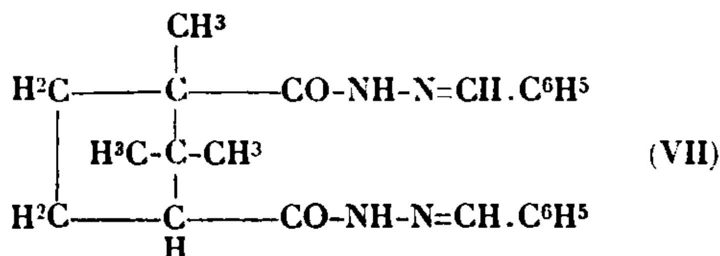
Il était intéressant de voir si l'acide camphorique, qui occupe une situation intermédiaire en tant qu'acide saturé, mais cyclique, présente des caractères analogues :

3. Les données expérimentales ont confirmé ces prévisions. En effet, en faisant réagir l'hydrate d'hydrazine sur une solution alcoolique d'anhydride camphorique et en chauffant ensuite le produit de la réaction à 120°, on obtient l'hydrazide VI :



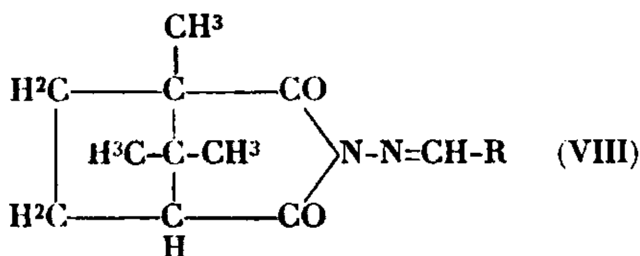
La substance s'obtient d'abord, tout comme les hydrazides gras, sous la forme d'une gomme grummeleuse qui ne passe qu'avec difficulté sous la forme cristalline (voir la partie expérimentale). Le produit pur cristallin fond à 128°, est nettement basique, donne un chlorhydrate, un picrate, etc. Il donne avec les aldéhydes des dihydrazones du type VII :

(3) I. K. Phelps, C. 1905, II, 236.
(4) Schöfer et Schwan, *Journ. f. prakt.*, 1895, t. **51**, p. 190. — Curtius et Försterling, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. **51**, p. 387.



4. Si au lieu de chauffer le produit brut de la réaction à 120°, on chauffe pendant 5-6 heures à 130-140°, ce produit perd une molécule d'hydrazine et donne la N-aminocamphorimide (IV), produit cristallin, hygroscopique, fondant à 156° :

Les preuves de la constitution de cette substance, en dehors des données analytiques, sont les suivantes : la substance est basique, elle donne un chlorhydrate, un picrate, un picrolonate, etc. Avec les aldéhydes, elle donne avec facilité des hydrazones du type VIII :



Ces réactions ne laissent plus de doute sur la constitution de la substance.

5. Ces résultats sont intéressants non seulement parce qu'ils confirment toutes les prévisions théoriques exposées au § 1, mais nous permettent de fixer d'une manière définitive les différences de comportement entre une N-aminoimide des types II et IV et une hydrazide du type I. Les N-aminoimides *sont basiques*, donnent des sels avec les acides et réagissent *facilement* avec les aldéhydes en solution plus ou moins diluée. Les hydrazides du type I au contraire, ont une *réaction acide*, donnent des sels métalliques bien définis et ne réagissent pas avec les aldéhydes en solution aqueuse ou alcoolique. Ces faits une fois établis (5) et vérifiés sur un cas nouveau sont maintenant suffisants pour éliminer toute controverse sur la constitution de la phtalhydrazide (6) et de ces dérivés (7) et mettent fin à toute polémique sur la constitution de ces diverses substances (8).

Si comme l'a montré Mihailescu (9), la phtalhydrazide dissoute dans un excès d'aldéhyde anisique donne à l'ébullition une hydra-

(5) Ostrogovich et Mihailescu, *Gazz. chim. ital.* (2), 1911, t. **41**.

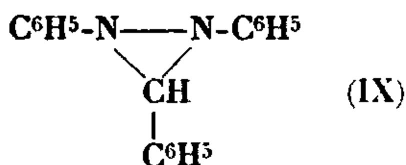
(6) Dan Radulescu et V. Georgescu, *Bull. Soc. Chim. France* (4), t. **37-38**.

(7) Th. Curtius et A. Hœsch, *Journ. f. prakt. chem.*, t. **76**, p. 311. — Dan Radulescu et V. Alexa, *Bull. Soc. chim. roum.*, sous presse.

(8) Dan Radulescu et V. Georgescu, *l. cit.*, T. Bogert et Boroschek, C. 1901 p. 1159. — Curtius, *l. cit.*, Mihailescu, *Bull. Soc. chim. roum.*, 1930, p. 95.

(9) Mihailescu et L. Florescu, *Bull. Ac. roum.*, t. **8**, p. 353 et C. (2), 1924, 1950.

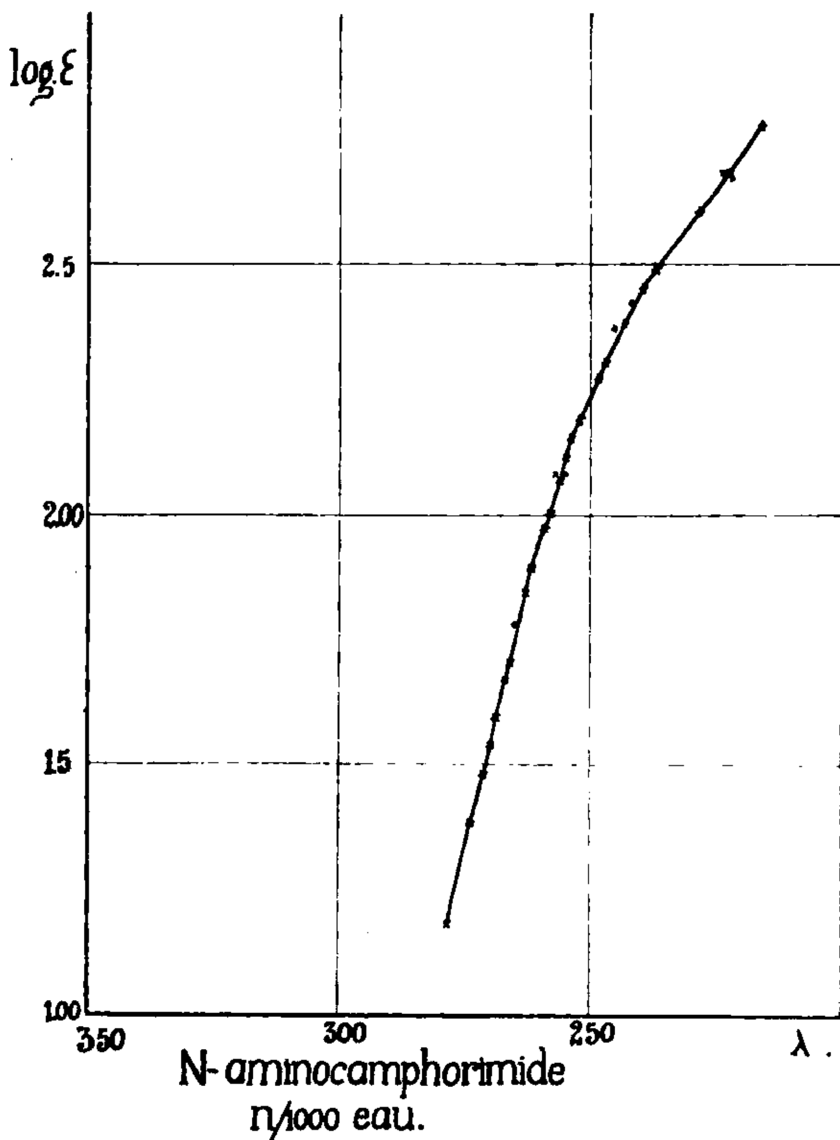
zone *colorée*, cette hydrazone appartient sans aucun doute au type IX déjà connu dans la littérature (10) :



et qui s'obtient dans des conditions analogues.

6. Il eut été intéressant de pouvoir établir la configuration stéréochimique de notre substance. Comme nous sommes partis de la forme *cis* ordinaire de l'acide camphorique, il est probable que la N-aminoimide que nous avons préparée possède la même configuration. Nous croyons pourtant qu'il s'impose de revenir sur ce sujet.

7. Du point de vue spectral, notre substance, ne présentant pas un résonateur d'ensemble comme les phtalhydrazides aromatiques



(10) H. Cornelius et B. Homolka, B. 19, p. 2239.

étudiées (11) auparavant par nous, doit présenter seulement une absorption continue dans l'ultraviolet lointain, sans aucune analogie avec les spectres des dioxyphtalazines. C'est ce que l'expérience confirme exactement (V. *fig*. p. 1115).

Tableau des extinctions moléculaires.

λ en μμ	log ε	λ en μμ	log ε	λ en μμ	log ε	λ en μμ	log ε
223	2,68	228	2,60	245	2,37	258	2,00
216	2,78	222	2,67	242	2,42	256	2,07
257	2,08	259	1,98	271	1,48	255	2,11
248	2,28	255	2,08	267	1,68	278	1,18
243	2,38	254	2,15	265	1,78	274	1,38
240	2,45	252	2,19	263	1,84	271	1,48
237	2,49	247	2,30	262	1,89	270	1,54
269	1,59	266	1,70				

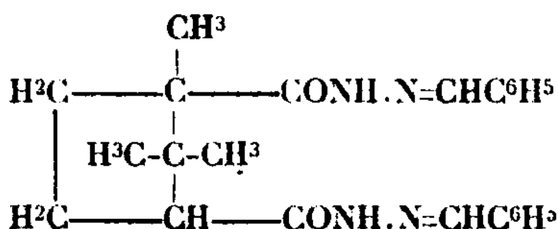
Partie expérimentale.

I. On dissout 10 gr. d'anhydride camphorique dans la quantité nécessaire d'alcool à 95° et on y ajoute ensuite goutte à goutte en agitant continuellement de l'hydrate d'hydrazine, à raison de 2 mol. pour 1 mol. d'anh. camphorique. On évapore ensuite l'alcool au B.-M. On obtient ainsi une huile visqueuse, faiblement jaunâtre, devenant plus consistante par refroidissement. L'huile ainsi obtenue est chauffée pendant 2 heures à 120° au bain d'huile, ensuite laissée quelques jours dans un dessiccateur à vide sur du $Cl^{2}Ca$. On obtient ainsi une masse vitreuse partiellement cristalline et pouvant être pulvérisée sans difficulté. Ce produit est très soluble dans la plupart des solvants organiques. Par précipitation fractionnée de sa solution alcoolique par de l'eau, on parvient à le purifier. La portion blanche est ensuite recristallisée dans l'alcool qui la laisse à l'état de flocons cristallins, d'une structure étoilée, rappelant les flocons de neige. La substance se ramollit à 118° et fond à 126° avec dégagement de gaz; elle contient 1 mol. d'eau de cristallisation, qu'elle perd par chauffage à 100° dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. 0gr,351 subst. perd 0gr,0241 donc 6,89 0/0 au lieu de 7,31 0/0. Laissée à l'air la substance reprend facilement l'eau de cristallisation. La substance anhydre fond à 158°-160°.

Analyse. — Subst., 0gr,00717 donne 1cc,525/1cc,4945/N sec à 20° et 729mm,5, N 0/0, 22,74. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O^{2}N^{4} + H^{2}O$, N 0/0, 22,76. — Subst., 0gr,0052 donne 1cc,1/1cc,078/N sec à 20°, 726 mm., N 0/0, 22,53.

(11) Dan Radulescu et V. Alexa, *Z. ph. chem. abt. B. Bd.*, 8 Heft 5/6 382. — G. Gheorghiu, *Bull. Soc. ch. France* (4), t. **47**, p. 630.

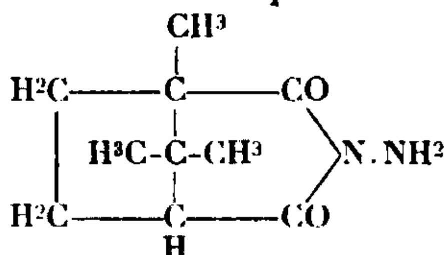
2. *Produit de condensation avec l'aldéhyde benzoïque.*



1/20 mol. de dihydrazide et 1/10 de benzaldéhyde sont dissous dans la quantité d'alcool à 95 0/0 strictement nécessaire pour les dissoudre et le mélange est chauffé au B.-M. dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux. Déjà après 5 minutes de chauffage, le produit de condensation commence à se déposer à l'état de sable cristallin blanc. On chauffe encore pendant une demi-heure; on laisse refroidir, on filtre à la trompe et on lave avec un peu d'alcool. La substance est pure d'emblée, et fond à 273°.

Analyse. — Subst., 0gr,00468 donne 0^{cm^3},61/0^{cm^3},5978/N sec à 20°, 731 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,92. — Calculé pour $C^{24}H^{28}O^2N^4$: N 0/0, 13,86.

3. *N-aminocamphorimide.*



Le produit de l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'anhydride camphorique, tel qu'il a été décrit au § 1 est chauffé au bain d'alliage Wood à 150° pendant 6 heures. La masse vitreuse, obtenue par refroidissement, est pulvérisée et recristallisée plusieurs fois dans l'hexane, qui laisse déposer la N-aminocamphorimide à l'état de petits cristaux blancs, fondant à 156°.

Analyse. — Subst., 0gr,0071 donne 0^{cc},94/0^{cc},9212/N sec à 24°, 725 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,96. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2N^2$: N 0/0, 14,23. — Subst., 0gr,1350 donne 0gr,3014 CO^2 et 0,gr1008 H^2O. C 0/0, 60,88; H 0/0, 8,29. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2N^2$, C 0/0, 61,22, H 0/0, 8,29.

Le produit est insoluble dans les alcalis mais soluble dans les acides. Il donne un picrate, un picrolonate et réagit d'une façon nette avec les aldéhydes.

4. *Picrate de N-aminocamphorimide.*

Une solution concentrée de N-aminocamphorimide traitée par une solution d'acide picrique laisse déposer le picrate sous la forme d'aiguilles jaunes, longues de 2-3 cm., fondant à 128°. Le picrate désséché à l'air contient une molécule d'eau de cristallisation.

Analyse. — Subst., 0gr,01006 donne 1^{cc},49/1^{cc},4602/N sec à 23°, 727mm,5. — Trouvé : N 0/0, 15,61. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2N^2.C^6H^2(NO^2)^3OH + H^2O$, N 0/0,15,5.

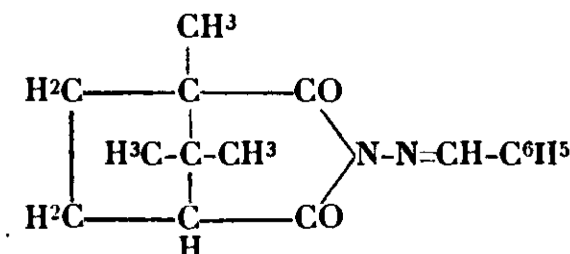
Chauffé dans le vide sur le pentoxyde de phosphore à 78° il perd son eau de cristallisation et en même temps les cristaux se réduisent en une poudre jaune.

Analyse. — Subst., 0gr,1436; perte H^2O 0gr,0059 donc 4,10 0/0 au lieu de 4,06 0/0 calculé.

Le picrate anhydre fond à 112°-115°.

Analyse. — Subst., 0gr,00706 donne 1cc,09/1cc,068/N sec à 22° et 733mm,5. — Trouvé : N 0/0, 16,44. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2N^2C^6H^2OH(NO^2)^3$, N 0/0, 16,47.

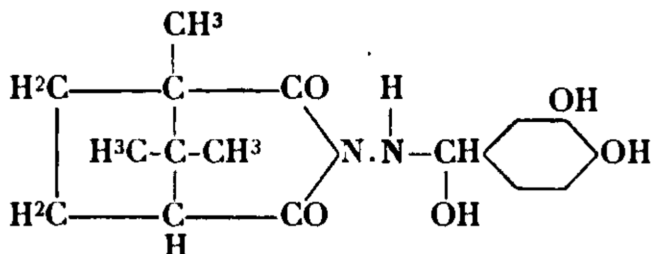
5. *Benzylidène-N-aminocamphorimide.*



0gr,5 de N-aminocamphorimide sont dissous dans 10 cm^3 d'alcool à 95° et on y ajoute 0gr,269 de benzaldéhyde. Le mélange chauffé pendant une heure au B.-M. dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux, est ensuite évaporé dans le vide. Le produit huileux obtenu est repris par de l'hexane, qui laisse rapidement déposer des cristaux blancs, qu'on filtre à la trompe et lave plusieurs fois avec un peu d'hexane. Pour l'analyse la substance est recristallisée dans l'alcool dilué. Aiguilles blanches, fondant à 106°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,01202 donne 1cc,09/1cc,0682/N sec à 20°, 739 mm — II. Subst., 0gr,01099 donne 1cc,03/1cc,0094/N sec à 21°, 732mm,5. — Trouvé : N 0/0, 9,83 et 10,01. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2N^2$, N 0/0, 9,86. — Subst., 0gr,1096 donne 0gr,2866 CO^2 et 0gr,0694 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 71,31, H 0/0, 7,03. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2N^2$: C 0/0, 71,57, H 0/0, 7,06.

6. *3-4-Dihydroxybenzylidène-N-amino-camphorimide.*



On recristallise dans l'alcool méthylique dilué. Ce produit contient une molécule d'eau d'addition, en accord avec des résultats de A. Ostrogovich et Mihailescu dans des cas analogues (12). F. 195°-197°.

Analyses. — I. Subst. 0gr,01694 donne 0cc,88/0,8624/N sec à 23°, 732mm,5. — II. Subst., 0gr,00892 donne 0cc,715/0cc,700/N sec à 25°, 730mm,5, N 0/0, 8,50 et 8,37. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^4N^2 + H^2O$, N 0/0, 8,35.

(12) A. Ostrogovich et M. Mihailescu, *Gazz. chim. ital.* (2), 1911, t. 41, p. 44.

Desséchée dans le vide sur du pentoxyde de phosphore à 78°, pendant 4 heures, la substance perd l'eau d'addition.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0099$ donne $0^{cc},79/0^{cc},7742$/N sec à 21°, $726^{mm},5$, N 0/0, 8,46. — Calculé pour $C^{17}H^{21}O^{4}N^{3}$: N 0/0, 8,69; $0^{gr},0723$ de subst. séchée dans le vide sur du $P^{2}O^{5}$. perd $0^{gr},0043$ $H^{2}O$, donc 5,96 0/0 au lieu de 5,39 0/0 calculé.

Institut de Chimie de Cluj (Roumanie).

N° 86. — Nouvelle méthode d'analyse électrométrique des solutions d'hypochlorites; par M. M. ABRIBAT.

(29.5.1931.)

L'analyse complète d'une solution d'hypochlorite est un problème assez compliqué à résoudre, car un tel travail comprend le dosage des corps suivants : hypochlorite proprement dit, acide hypochloreux libre, alcali libre, carbonate, chlorure, chlorate, perchlorate et enfin chlorite dont la présence est décelable dans beaucoup de solutions d'hypochlorites.

La détermination de ces divers constituants, effectuée par les méthodes classiques, nécessite un travail très long, très délicat et dont les résultats sont souvent fort incertains.

Quelques dosages, notamment celui de l'alcali libre, passent même pour impossibles dans ces conditions (1). Et cependant ce dernier dosage, ainsi que celui de l'acide hypochloreux libre, a une importance considérable, non seulement en ce qui concerne la fabrication et l'utilisation des solutions décolorantes, mais aussi pour la préparation des composés oxyhalogénés au maximum (chlorates et perchlorates) dans laquelle l'acide hypochloreux libre peut être considéré comme étant un oxydant de l'hypochlorite (2).

Dans la pratique courante, l'analyse des solutions de « chlorures décolorants » se limite à une détermination du « chlore actif » total, évalué en poids ou en volume et rapporté au poids ou au volume du chlorure décolorant (3).

Pour ce dosage global, la plus vieille méthode utilisée était celle de Gay-Lussac (4) qui employait l'anhydride arsénieux en solution chlorhydrique. Cette méthode, peu précise et inexacte, a été critiquée et modifiée par bien des auteurs, en particulier par Kurtz (5) et par Denigès (6). Elle est à peu près abandonnée actuellement.

Vingt-sept ans après Gay-Lussac, Penot (7) a publié une méthode de titrage du « chlore actif » utilisant la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, mais au sein d'une liqueur alcaline.

(1) Dony-Hénault, principes et applications de l'électrochimie, Paris, 1914, p. 275 et suiv.

(2) Foerster et Jorre, *Journ. prakt. Chem.*, 1899, p. 53.

(3) Voir, au sujet de cette détermination, l'addendum au présent mémoire, p. 1136.

(4) Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de Phys.* (2), 1824, t. **26**, p. 162.

(5) Kurtz, *Dingler's polyt Journ.*, 1826, p. 263.

(6) Denigès, *Jonrn. Chem. Soc.*, t. **60**, 1891, p. 615.

(7) Penot, *Journ. prakt. Chem.* (1), 1851, t. **54**, p. 59.

Cette méthode, employée suivant la technique originale, ou suivant l'une de ses modifications (celle de Mohr (8) par exemple) reste actuellement le procédé de base pour le titrage des hypochlorites.

Il faut signaler encore, comme étant assez couramment employées, les méthodes de Bunsen (9) (Iodure de potassium et titrage de l'iode par l'hyposulfite), Otto (10) (transformation du sulfate ferreux en sulfate ferrique en présence d'acide sulfurique), Pontius (11) (Iodure de potassium et grand excès de bicarbonate de sodium) ainsi que le procédé gazométrique de Lunge (12) (attaque de l'eau oxygénée et mesure du volume d'oxygène dégagé) qui donne dans un temps très court des résultats suffisamment précis.

Enfin, parmi les méthodes récentes, les plus remarquables sont celles de W. Treadwell (13) de Schleicher et Toussaint (14), de Blakeley, Preston et Scholefield (15) qui se rapportent au contrôle électrométrique de la méthode de Penot, et la méthode de Ehrenfried (16) qui utilise un excès d'anhydride arsénieux. L'excès est ensuite dosé par le bromate de potassium en présence d'acide chlorhydrique. Cette dernière méthode a été contrôlée électrométriquement par J. D. Blakeley et ses collaborateurs (*loc. cit.*).

Dosage électrométrique de l'alcali libre, du carbonate, de l'hypochlorite, de l'acide hypochloreux libre et du chlorite.

Au cours des recherches qui font l'objet de cet exposé, il a été reconnu qu'une électrode de platine est capable de présenter une série de potentiels stables dans une solution d'hypochlorite à laquelle on ajoute des doses croissantes d'un acide dilué.

Il a, de plus, été trouvé que la mesure de ces potentiels en fonction des quantités d'acide ajoutées permet de doser, dans une solution d'hypochlorite, et en une seule opération simple et relativement rapide :

1° l'alcali libre; 2° les carbonates; 3° l'hypochlorite proprement dit; 4° l'acide hypochloreux libre, celui-ci étant déterminé par différence.

Enfin, comme on le verra plus loin, un deuxième dosage électrométrique permet d'évaluer le chlorite si ce sel est présent dans la solution.

(8) Mohr-Classen, Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées, 3e édition française, p. 343; voir aussi les intéressantes critiques de : J. Clarens, *Ann. de chim. analyt.*, 1915, t. **20**, p. 81.

(9) Bunsen, *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 1853, t. **86**, p. 265.

(10) Traité d'analyse quantitative de Fresenius, 8e édit. française, 1909, t. **2**, p. 147.

(11) Pontius, *Chem. Zeit.*, 1904, t. **28**, p. 59.

(12) Lunge, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 868.

(13) W. Treadwell, *Helv. Chim. Acta*, 1921, t. **4**, p. 386.

(14) A. Schleicher et L. Toussaint, *Zeit anal Chem.*, 1925, t. **65**, p. 379.

(15) J. D. Blakeley, J. M. Preston, F. Scholefield, *Journ. Soc. of Dyers and Colourists*, vol. 46, juillet 1930, p. 230.

(16) A. Ehrenfried, *Textil Berichte*, 1929, t. **10**, p. 801.

Appareillage et technique des mesures. — L'appareil employé pour ces mesures électrométriques utilise le montage classique de compensation qui est trop connu pour être décrit ici. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturé reliée au pôle négatif du potentiomètre. La précision des mesures électriques doit atteindre le millivolt.

L'électrode reliée au pôle positif du potentiomètre est constituée par un fil de platine d'environ 40 mm. de long et de $0^{mm},3$ de diamètre enroulé en hélice.

Cette électrode, ainsi que l'extrémité de l'électrode au calomel plongent dans un bécher à l'intérieur duquel tourne un agitateur de verre et qui peut recevoir la solution acide provenant d'une burette graduée au 1/10 de cm^3.

Le fil de platine et l'extrémité de l'électrode au calomel étant en contact avec la solution d'hypochlorite à titrer, contenue dans le bécher, on met l'agitateur en mouvement et l'on commence les mesures électrométriques. On attend que le potentiel du fil de platine se soit stabilisé (ce qui demande 3 à 5 minutes environ), puis, à l'aide de la burette graduée, on commence à ajouter la solution acide au liquide à titrer et l'on continue ensuite les mesures

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ont été utilisés. Néanmoins, l'emploi de l'acide chlorhydrique est préférable surtout pour la détermination de l'acide hypochloreux avec lequel il réagit de façon régulière et bien connue.

La concentration de cette solution acide peut être quelconque, à condition qu'elle soit bien déterminée, et suffisamment faible pour ne pas donner lieu à un dégagement de chlore avec une solution de chlorate alcalin. Cette concentration doit, bien entendu, être choisie suivant le titre présumé et la quantité d'hypochlorite mise en expérience afin de diminuer le plus possible les erreurs relatives de lecture des volumes des solutions ajoutées. On doit cependant garder une concentration suffisamment élevée permettant des dosages assez brefs par des quantités raisonnables de solution acide titrée.

A titre d'exemple, pour une prise d'essai de 10 cm^3 d'une eau de Javel à 40 gr. de chlore hypochloritique par litre, une solution d'acide chlorhydrique de concentration voisine de $n/4$ (soit environ 24 cm^3 de solution d'acide $D = 1,19$ par litre) donne des résultats suffisamment précis et rapides.

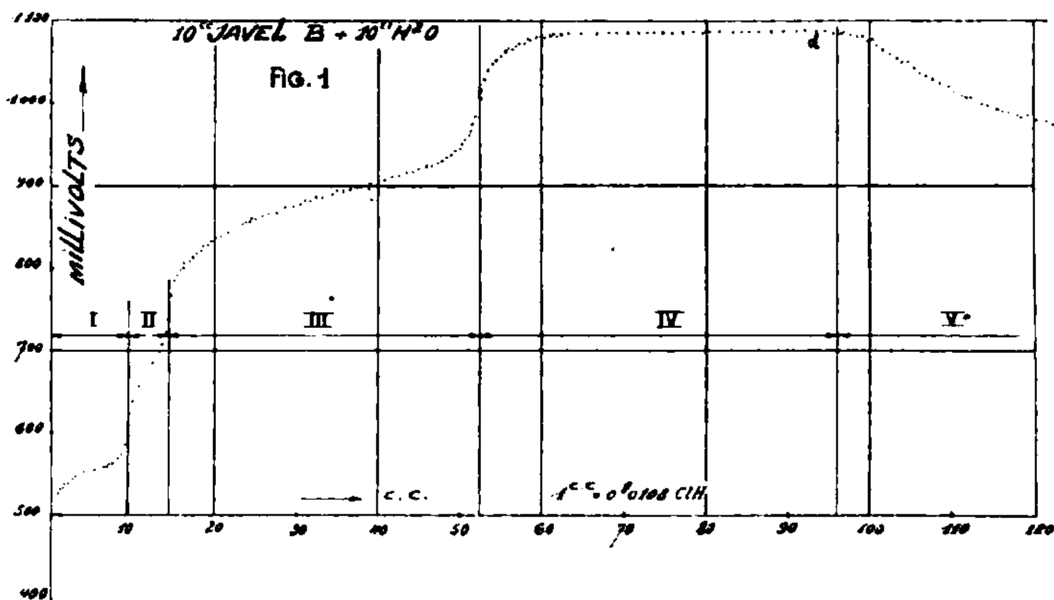
On peut néanmoins, pour certaines vérifications du détail de dosage et pour obtenir des précisions supplémentaires, employer une solution acide encore plus diluée.

Lorsque l'instrument de zéro employé est un galvanomètre ordinaire insuffisamment amorti, les lectures sont singulièrement abrégées si celui-ci est manœuvré à l'aide d'un interrupteur à trois contacts (du type manipulateur Morse) permettant la mise en court-circuit du galvanomètre immédiatement après chaque mesure. Le spot retourne ainsi directement au zéro sans osciller de part et d'autre de celui-ci. Pour un opérateur exercé, chaque pointé ne demande pas plus de quelques secondes.

On a, de plus, reconnu qu'il n'y avait aucun intérêt à dépasser

inutilement la durée correspondant à l'établissement d'un potentiel stable. Il ne faut pas oublier, en effet, qu'il s'agit de doser des solutions relativement altérables au contact de l'atmosphère. Néanmoins, si la durée du dosage n'est pas exagérément prolongée, l'altération de la solution est parfaitement négligeable.

Interprétation des résultats. — Les courbes de titrage de solutions hypochloritiques obtenues d'après la technique de mesure qui vient d'être décrite présentent presque toutes l'allure générale du graphique de la *figure* 1 qui correspond au titrage d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). La *figure* 2 rassemble des résultats obtenus avec des échantillons d'eau de Javel de diverses provenances.



Le graphique 1 peut être divisé en cinq parties, nettement distinctes, séparées entre elles par des points d'inflexion bien définis. Il faut, toutefois, signaler dès maintenant que les courbes de titrage de certaines solutions d'hypochlorites ne présentent pas l'épaulement ou le palier correspondant à la partie II du graphique. La zone I et la zone III sont alors réunies par une droite plus ou moins inclinée. Il sera question plus loin de cette particularité.

La nature de la surface de l'électrode (platine platiné ou platine poli) n'a, d'autre part, aucune influence pratique sur la longueur des abscisses obtenues (*fig.* 3). Seules les ordonnées correspondantes sont différentes et les potentiels atteignent plus rapidement leurs valeurs d'équilibre avec l'électrode en platine platiné.

Pour interpréter un graphique semblable à celui de la figure 1, il est tout d'abord nécessaire d'envisager les diverses réactions qui peuvent se produire lorsque l'on ajoute une solution d'un acide (chlorhydrique en l'espèce) à une solution d'hypochlorite.

On sait qu'une telle solution peut contenir, à côté de l'hypochlorite proprement dit, de l'acide hypochloreux libre, de l'alcali libre, du carbonate, du chlorate, du chlorite et du chlorure correspondants.

FIG. 2

Millivolts (calomel sat.)

1000
900
800
700
600
500

TEMPER 20°c.
1. 10cc Javel F + 10cc H²O
2. 10cc " JD + 10cc .
3. 10cc " GT + 10cc .
4. 10cc " C + 10cc .

C.C. 1cc = 0g,0108 ClH

10 20 30 40 50

Examinons les réactions que ces différents composés peuvent fournir, à froid, avec, par exemple, l'acide chlorhydrique en solution très diluée.

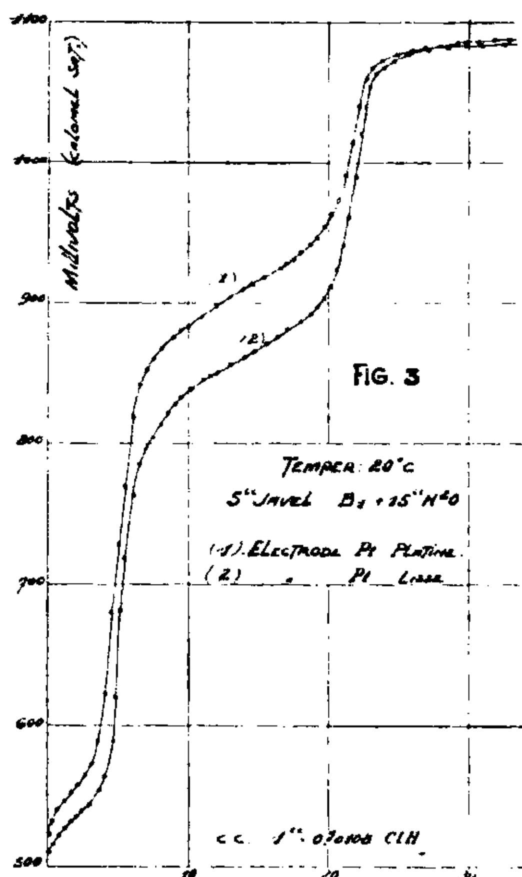
L'acide sature tout d'abord l'alcali libre pour former le chlorure correspondant. On peut imaginer que l'acide attaque ensuite le carbonate et l'hypochlorite en produisant du bicarbonate, puis de l'acide carbonique et en libérant de l'acide hypochloreux.

Enfin, l'acide hypochloreux lui-même réagissant avec l'acide chlorhydrique, oxyde celui-ci en fournissant du chlore libre suivant la réaction :

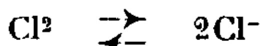

$$ClOH + ClH \rightleftarrows Cl^2 + H^2O$$

Dosage de l'acide hypochloreux total. — La réaction ci-dessus correspond à la partie IV du diagramme de titrage.

En effet, à partir du troisième point d'inflexion, la solution en cours de titrage commence à sentir très fortement le chlore, dont l'odeur est très différente de celles que donnent les solutions



d'hypochlorite ou d'acide hypochloreux, le liquide ne tarde pas à devenir verdâtre, puis, si la concentration est suffisante, le chlore se dégage à l'état gazeux sous forme de bulles. A cet instant, le liquide étant saturé de chlore, le potentiel de l'électrode de platine est voisin de $1^V,35$ (par rapport à $E_H = O$) et concorde très sensiblement avec la valeur calculée ou mesurée par plusieurs auteurs, en particulier par Wilsmore (17) pour l'électrode réversible :

Cl^2  $2Cl^-$

potentiel dont la valeur est donnée par l'équation classique :

$$E = \frac{RT}{2F} \log e \frac{K\,[Cl^2]}{[Cl^-]^2} \quad (18)$$

Ce potentiel augmente donc avec la concentration du chlore dans l'électrode et diminue lorsque la concentration des ions chlorés augmente.

A chaque addition d'acide chlorhydrique, la concentration en ions chlorés augmente, mais, tant qu'il reste de l'acide hypochloreux, la concentration en chlore libre croît aussi d'une quantité correspondante.

(17) Wilsmore, *Zeitsch. Physik. Chem.*, 1900, t. **35**, p. 291 ; voir aussi (d'après : Abegg, Auerbach, Luther) Dony-Henault, *loc. cit.*, p. 136.

(18) Foerster, *Elecktrochemie wasserige Lösungen*, Leipzig, 1907, p. 124 et 341 ; voir aussi : Sullivan, *Zeitschr. physik. Chem.*, 1899, t. **28**, p. 538 ; Muller, *Ibid*, 1902, t. **40**, p. 158.

La courbe présente donc un palier, puis une descente correspondant à l'épuisement de l'acide hypochloreux et à l'excès d'ions chlorés.

L'expérience montre que le volume d'acide chlorhydrique indiqué par le point *d* (*fig.* 1) qui marque la descente de la courbe de titrage correspond sensiblement à *la destruction complète de l'acide hypochloreux total* (le chlore hypochloritique total étant donné par un des dosages classiques indiqués plus haut).

On peut s'étonner que la fin du titrage corresponde à ce point *d* et non au point d'inflexion situé sur la branche descendante entre le palier de l'acide hypochloreux et celui vers lequel tend la courbe pour un excès d'acide chlorhydrique dilué (partie V). Mais à cet effet il est peut-être à propos de rappeler que le potentiel E est fonction de la concentration du chlore dans la couche adsorbée par l'électrode et que cette concentration dépend de la solubilité du chlore dans la solution. Or, conformément à la loi générale, le chlore est moins soluble dans les solutions chlorurées que dans l'eau pure (19). Par contre, cette solubilité est augmentée par la présence d'acide hypochloreux dont la dissociation est très faible (20). Il se peut donc que l'anomalie en question soit le résultat de la dépolarisation ainsi produite.

Afin d'obtenir une vérification supplémentaire de ces résultats, on a titré électrométriquement, à l'aide d'acide chlorhydrique dilué une solution aqueuse d'acide hypochloreux obtenue en distillant avec précautions un mélange d'une solution de « chlorure de chaux » et d'acide azotique en proportion beaucoup plus faible que celle qui correspond à la saturation de tout le calcium (21).

Les courbes de titrage partent, suivant les concentrations en acide hypochloreux, de potentiels compris entre 800 et 950 millivolts (par rapport à l'électrode au calomel saturé) puis, dès les deux ou trois premières gouttes de solution d'acide chlorhydrique, atteignent un palier de même hauteur que celui qui vient d'être étudié (partie IV).

La quatrième partie du graphique de titrage a donc reçu une interprétation et peut servir à la rigueur, malgré l'imprécision fréquente de la position du point *d*, à déterminer le chlore hypochloritique total.

Il reste à interpréter les parties précédentes (I, II, III) qui correspondent aux réactions de l'acide chlorhydrique avec les constituants de la solution autres que l'acide hypochloreux.

Dosage de l'alcali libre. — Par un raisonnement très simple, on peut supposer que les premières portions d'acide, ajoutées à la solution à titrer, se combinent avec l'alcali libre et saturent celui-ci avant de réagir avec les autres constituants de la solution.

Pour vérifier que cette réaction correspond bien à la première

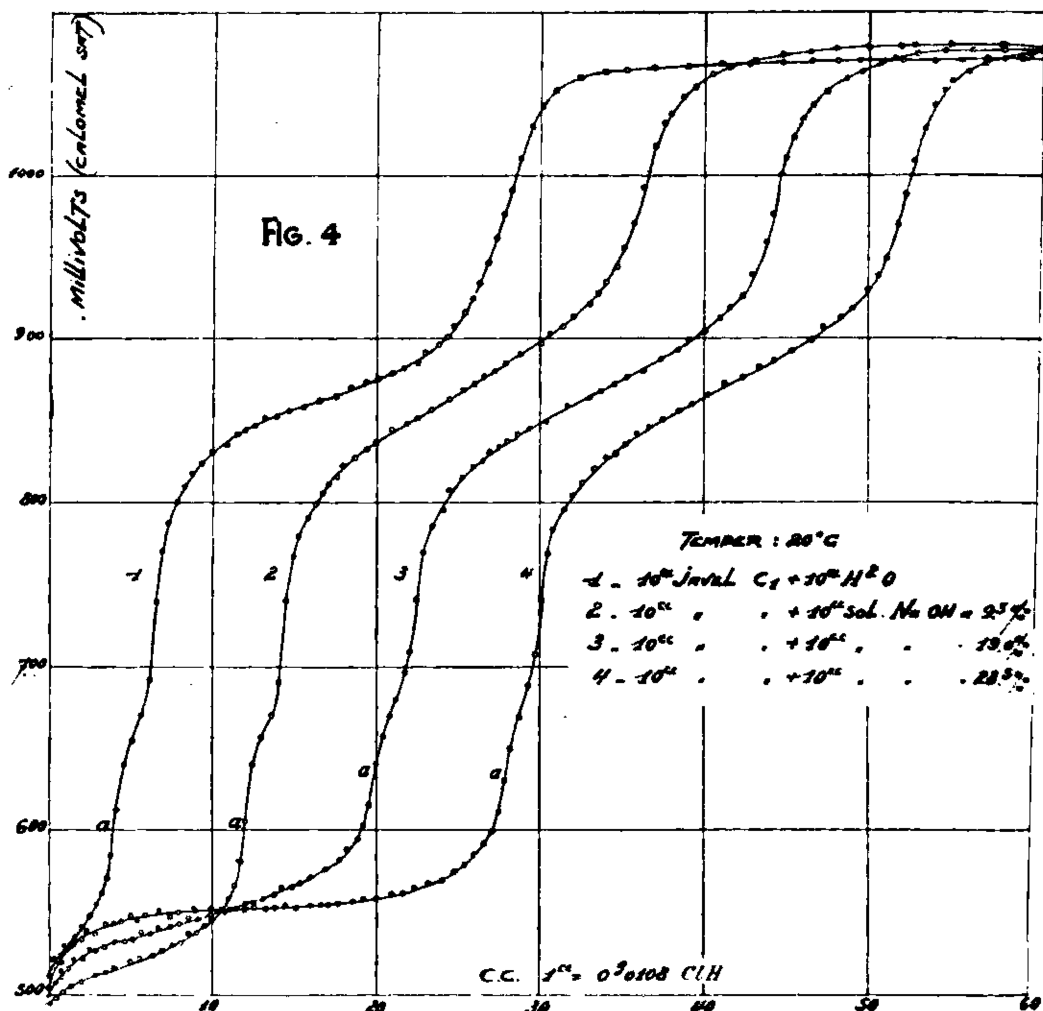
(19) Berthelot, *Compte-rendus Ac. Sc.*, 1880, t. **91**, p. 191; Setschenov, *Zeitsch. Physik. Chem.*, 1889, t. 4, p. 117; Kohn et O'Brien, *Journ. Soc. chem. Indust.*, 1898, t. **17**, p. 1100.

(20) Brochet, La soude électrolytique, Paris (Tignol édit.), p. 62.

(21) Schorlemmer, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 1873, t. 6, p. 1509, et 1874, t. **7**, p. 682.

partie du graphique de titrage, on a pris divers échantillons d'une solution hypochloritique déjà étudiée et on a ajouté à chacun d'eux des quantités variées de solution de soude, de titres connus, et exemptes de carbonate.

La *figure* 4 rassemble les résultats obtenus d'après lesquels on vérifie facilement que l'abscisse du point d'inflexion *a* varie proportionnellement à la quantité de soude ajoutée et suivant la relation : 1 mol. de soude pour 1 mol. d'acide chlorhydrique.



Toutefois, en répétant ces expériences avec des solutions hypochloritiques primitivement moins riches en alcali libre que celle des essais précédents on a constaté que, tout au moins pour les mesures se rapportant à une concentration en soude inférieure à une certaine valeur, le volume d'acide chlorhydrique employé était un peu plus petit que celui qui aurait dû correspondre à la quantité de soude ajoutée. Cependant, au delà d'une certaine concentration en soude, le rapport acide-alcali reprenait sa valeur normale.

Cette anomalie apparente trouve son explication (vérifiée par ailleurs) dans le fait que les solutions hypochloritiques employées pour ces derniers essais renfermaient de l'acide hypochloreux libre qui n'a été saturé que lorsque ces solutions ont contenu un excès suffisant d'alcali.

En effet, étant donnée la dissociation extrêmement faible de l'acide hypochloreux ($K_a = 3,7 \times 10^{-8}$ à 17° C) (22) les hypochlorites sont facilement hydrolysables. L'acide hypochloreux peut donc subsister en présence d'une certaine quantité d'alcali libre (l'activité des solutions de « chlorures décolorants » varie d'ailleurs avec leur richesse en acide hypochloreux libre).

Ces essais montrent donc que l'abscisse de la courbe de titrage comprise entre l'origine et le point *a* permet *de doser avec précision l'alcali libre contenu dans la solution.*

De plus, cette détermination, jointe à d'autres et effectuée avec diverses additions d'alcali simplifie considérablement l'étude de l'hydrolyse réversible de l'hypochlorite.

Naturellement, à cause de cette hydrolyse, il y a lieu de tenir compte, pour le dosage de l'alcali libre, de la dilution de l'échantillon de solution décolorante soumise à l'expérience. La quantité d'alcali libre réellement contenue par l'échantillon ne sera directement obtenue que si l'on opère sur la solution non diluée, ce qui d'ailleurs n'offre aucun inconvénient.

Dosage du carbonate et de l'hypochlorite. — Une solution d'hypochlorite de sodium (désignée par solution L) a été préparée au laboratoire en faisant passer un courant de chlore pur et sec (obtenu par la méthode de Graebe) dans une solution très concentrée (30 0/0) et refroidie de soude exempte de carbonate.

La solution ainsi préparée a été débarrassée par décantation de la masse cristalline qu'elle contenait puis un échantillon a été soumis au dosage électrométrique.

La courbe de titrage ainsi obtenue est la courbe 1 de la *figure* 5. Dans cette solution, il est clair que l'excès d'alcali libre est très largement suffisant pour que tout l'acide hypochloreux soit transformé en hypochlorite, mais ce graphique diffère des précédents en ce *qu'il ne présente aucun palier, ni épaulement correspondant à la partie II des courbes déjà indiquées.*

Or, la solution étudiée *ne renferme pas de carbonate* ; on peut donc supposer que cette partie II correspond au carbonate présent, en plus ou moins grande quantité, dans les solutions commerciales d'hypochlorites.

Afin de vérifier cette hypothèse, on a pris des échantillons, de même volume, de la solution L auxquels on a respectivement ajouté des quantités croissantes de carbonate sodique en solution.

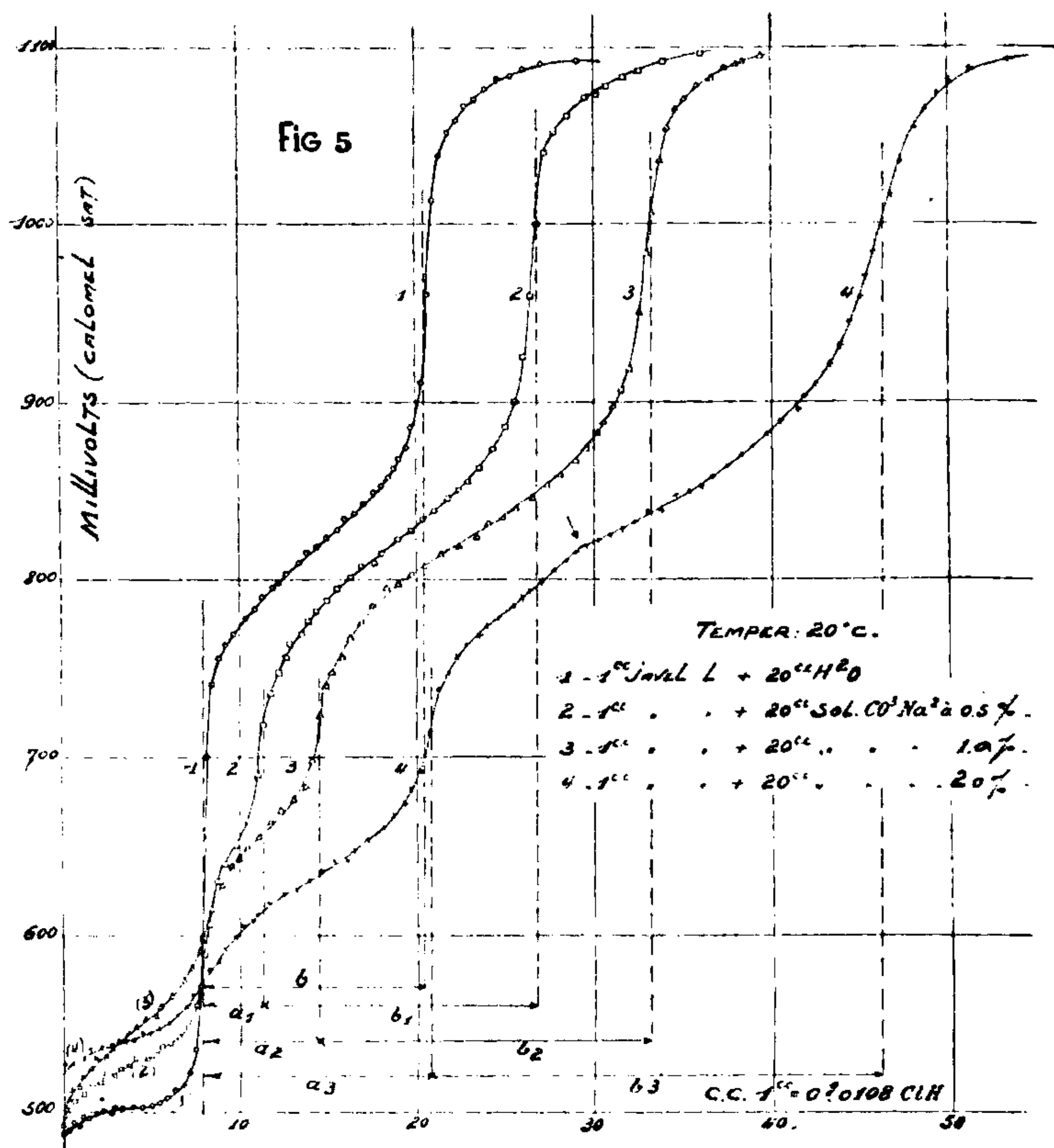
Les titrages électrométriques de ces échantillons correspondent aux courbes 2, 3 et 4 de la *figure* 5.

Sur ces derniers graphiques, la partie II réapparaît et les abscisses a_1, a_2, a_3, sont proportionnelles à la quantité de carbonate sodique ajoutée, mais le rapport acide-carbonate correspond à *1 mol. de carbonate disodique pour 1 mol. d'acide chlorhydrique.*

Ces abscisses correspondent donc à la transformation du carbonate en bicarbonate.

D'autre part, les longueurs b_1, b_2, b_3, sont-elles aussi propor-

(22) Fresenius, Traité d'analyse qualitative, 12e édition française, 1922, p. 431.



tionnelles aux quantités de carbonate sodique contenues par les divers échantillons.

Si l'on soustrait de ces diverses valeurs la longueur b qui, dans la courbe I, correspond à l'hypochlorite on trouve que :

$$b_1 = b + a_1 \qquad b_2 = b + a_2 \qquad b_3 = b + a_3$$

Les volumes d'acide chlorhydrique déterminés par les valeurs b_1, b_2, b_3, correspondent donc à la somme :

[Hypochlorite] + [carbonate de sodium]

En a_1, a_2, a_3, l'acide chlorhydrique transforme le carbonate en bicarbonate. En b_1, b_2, b_3, l'acide chlorhydrique réagit sur le bicarbonate pour libérer l'acide carbonique et sur l'hypochlorite pour libérer l'acide hypochloreux.

Ces deux dernières réactions ne sont malheureusement pas séparées par un point d'inflexion. On constate tout au plus, dans certains cas, un léger aplatissement de la convexité du début de la partie III des courbes de titrage (par exemple *fig.* 5, courbe 4).

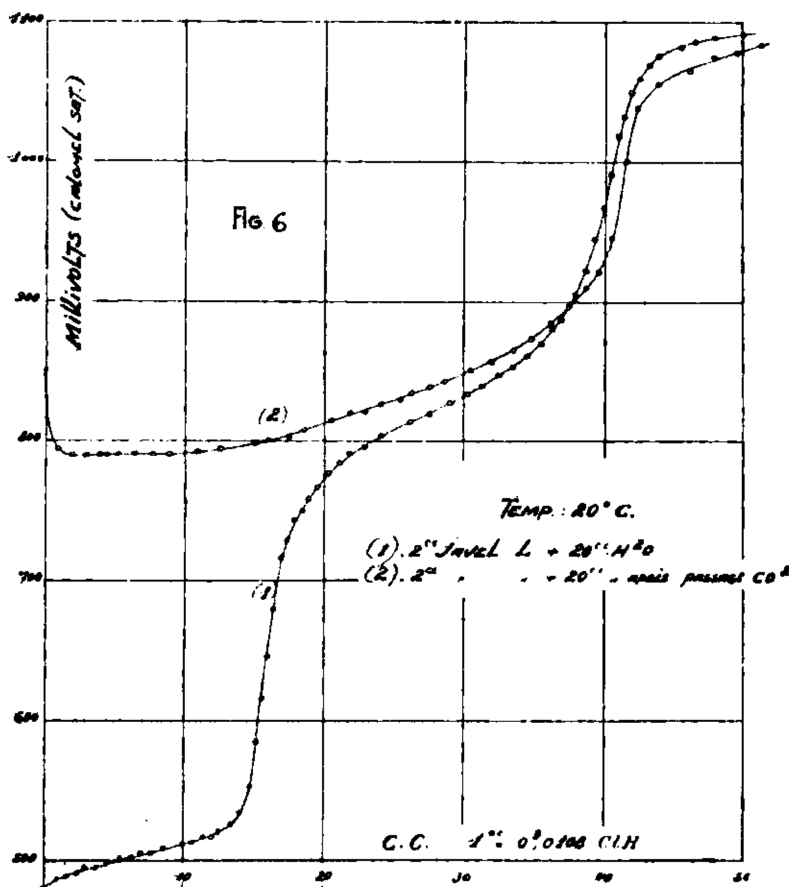
Cet inconvénient n'est cependant pas grave car il suffit de faire les soustractions :

$$b_1\text{-}a_1,\ b_2\text{-}a_2,\ b_3\text{-}a_3$$

pour connaître avec exactitude la quantité d'hypochlorite que renferme la solution étudiée.

Afin de s'assurer que les abscisses b_1, b_2, b_3, correspondent bien au bicarbonate et à l'hypochlorite, on a pris la même quantité de la solution L qui avait servi à l'obtention de la courbe 1 de la figure 5 et on l'a soumise à un barbottage de gaz carbonique pur et sec de façon à transformer tout l'alcali en bicarbonate et à libérer tout l'acide hypochloreux.

Un titrage électrométrique de la solution ainsi traitée a fourni la courbe 2 de la *figure* 6.



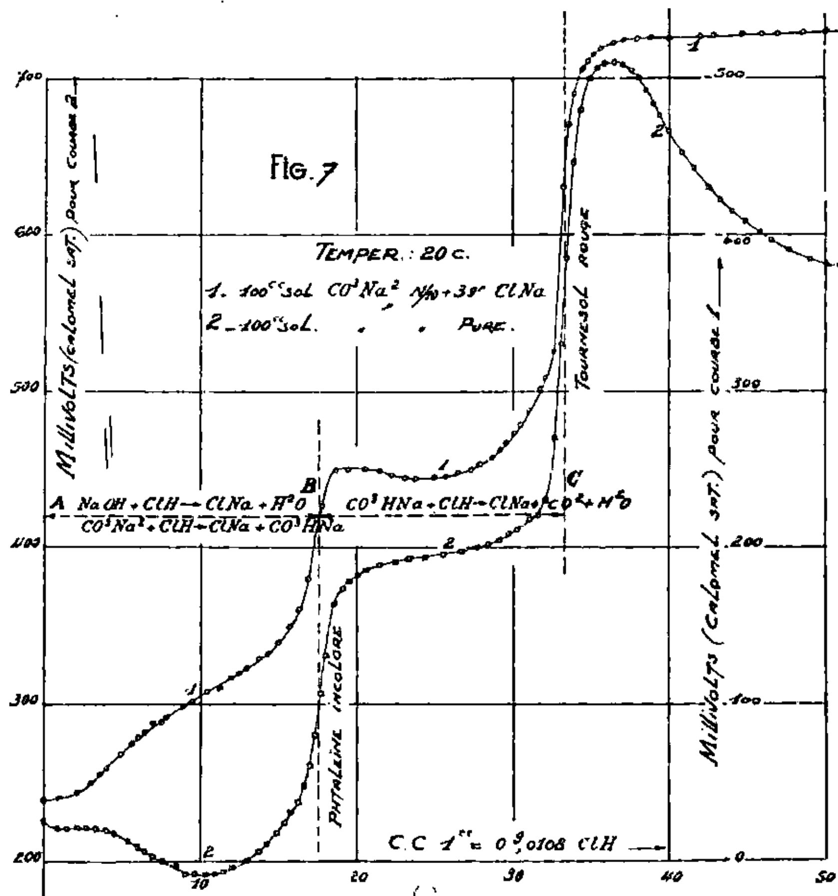
En comparant cette courbe à la courbe 1, l'hypothèse précédente est confirmée. En effet, le graphique ne présente que deux parties : la première correspond à l'attaque du bicarbonate (formé aux dépens de l'alcali libre et de l'hypochlorite), la deuxième à la destruction de l'acide hypochloreux par l'acide chlorhydrique.

En marge des essais effectués sur des solutions d'hypochlorites, il a paru intéressant d'étudier comment se comporte une solution pure de carbonate de sodium soumise aux mêmes mesures électrométriques à l'aide du même dispositif (électrode de platine lisse).

Cette électrode prend, au fur et à mesure de l'addition d'acide

chlorhydrique une série de potentiels stables (*fig.* 7) permettant un titrage très précis du carbonate.

Les courbes de titrage sont divisées distinctement en deux parties par un point d'inflexion remarquablement net.



La différence AB — BC entre ces deux parties qui se rapportent respectivement à la formation de bicarbonate, puis d'acide carbonique permet en outre de mesurer le degré d'hydrolyse du carbonate sodique [mesuré par Shields par la saponification catalytique de l'acétate de méthyle et trouvé de 3,17 0/0 pour une solution dixième normale (23)].

Les abscisses restent sensiblement les mêmes lorsque du chlorure de sodium est présent dans la solution (*fig.* 7), mais la baisse considérable des ordonnées pourrait peut-être s'expliquer d'après les travaux de Johnston (24) sur la solubilité du gaz carbonique dans les solutions de chlorure de sodium.

Bien que les potentiels obtenus soient parfaitement stables et délinis, il est très difficile de préciser le ou les équilibres qui donnent lieu à leur établissement.

Peut-être s'agit-il de l'électrode réversible $CO^2 \rightleftarrows CO^3=$?

Enfin, en terminant ce paragraphe, il y a lieu de remarquer que

(23) Shields, *Zeit. Physik. Ch.*, 1893, t. **12**, p. 167.

(24) Johnston, *J. Am. chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 2001 ; *ibid.*, 1916, t. **38**, p. 947 ; *ibid.*, 1916, t. **38**, p. 975.

la succession des dosages électrométriques de l'alcali libre, du carbonate, de l'hypochlorite et du bicarbonate concorde avec les différentes valeurs des constantes de dissociation des acides correspondants qui sont :

Pour l'acide carbonique, 2e acidité : $4,8 \times 10^{-11}$
— — hypochloreux : $3,7 \times 10^{-8}$
— — carbonique, 1re acidité : $3,4 \times 10^{-7}$

Influence des perchlorate, chlorate, chlorure et chromate. Dosage du chlorite. — Afin d'étudier l'influence de ces divers composés sur les résultats de la méthode qui vient d'être décrite, on a effectué des dosages électrométriques de solutions hypochloritiques plus ou moins enrichies en ces différents corps.

En particulier, pour enrichir les solutions en chlorite, on s'est servi du mélange chlorite-chlorate de sodium obtenu en traitant par la soude une solution aqueuse, fraîchement préparée, de bioxyde de chlore.

On a ainsi reconnu que, ni le chlorate, ni le perchlorate, n'étaient dosables par le procédé indiqué et que, de plus, leur présence ne gênait en rien le dosage électrométrique des autres éléments de la solution.

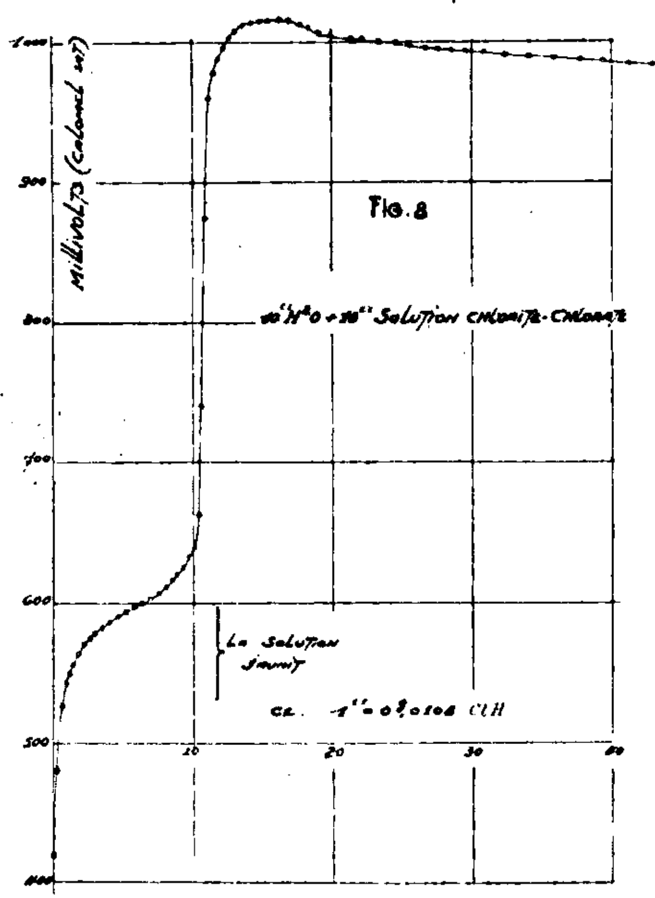
La présence de chlorites peut, par contre, modifier ces résultats. En effet, ces sels sont dosés dans la 2e partie de la courbe qui correspond à la transformation du carbonate en bicarbonate. La constante de dissociation de l'acide chloreux doit donc avoir une valeur comprise entre celle de l'acide carbonique (2e acidité) et celle de l'acide hypochloreux.

La *figure* 8 se rapporte au dosage électrométrique d'une solution aqueuse de chlorite et de chlorate de sodium préparée par la méthode indiquée plus haut. Seul le chlorite réagit. L'acide chloreux est libéré par l'acide chlorhydrique puis celui-ci est oxydé par l'acide chloreux en libérant du chlore.

Par conséquent, si la solution hypochloritique est suffisamment riche en chlorite et si l'on désire doser ce sel, il faut recommencer un nouveau dosage électrométrique à l'aide d'une nouvelle solution débarrassée du carbonate par action d'un excès suffisant de lait de chaux, privée d'air, et filtrée rapidement.

Afin de mieux mettre en évidence la passivité des chlorates et perchlorates vis-à-vis du dosage en étude, on a réalisé l'expérience suivante :

Après avoir terminé le dosage électrométrique d'une solution d'hypochlorite et avoir ajouté un excès suffisant d'acide chlorhydrique *dilué* pour que tout le chlore provenant de la décomposition de l'acide hypochloreux soit libéré, on a chassé le chlore qui restait dans la solution, soit par barbottage d'air, soit mieux par du gaz carbonique jusqu'à ce que la solution ne présente plus ni la couleur, ni l'odeur du chlore. Après quoi, on a ajouté à cette solution une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré (sol. de $D = 1,19$ par exemple) on a vu alors se dégager une nouvelle quantité de chlore provenant de la décomposition du chlorate,



lequel n'avait pas été attaqué par l'acide dilué ayant servi au dosage électrométrique.

Dans cette expérience qualitative, l'acide chlorhydrique peut d'ailleurs avantageusement être remplacé par l'acide sulfurique. (L'acide chlorique est en effet un acide très fort. En solution demi-normale, sa dissociation dépasse 88 0/0).

En ce qui concerne l'influence des chlorures, celle-ci est nulle lorsque le dosage électrométrique est effectué par l'acide chlorhydrique dilué. Tout au plus peut-on, dans certains cas, observer une légère variation des potentiels surtout dans les premières et les dernières parties de la courbe.

Il arrive souvent que les solutions commerciales d'hypochlorites contiennent des chromates. Certains fabricants ajoutent en effet aux solutions décolorantes de petites quantités de bichromate de potassium qui, se transformant en chromate, communique au liquide une couleur jaune d'aspect, paraît-il, plus « marchand ».

La concentration en chromate reste cependant extrêmement faible (inférieure à $1/10^7$) et, de ce fait, n'a aucune influence sur les résultats électrométriques.

Des essais ont été effectués avec des solutions beaucoup plus concentrées en chromate. Tout ce que l'on a pu alors constater est que, dans des solutions hypochloritiques suffisamment riches en chromate, ce dernier sel joue, de façon très active, le rôle d'un cata-

lyseur d'oxydation et que le titre d'acide hypochloreux total baisse alors très rapidement avec le temps.

Dans certains cas, en effet (par exemple pour une concentration de 10^{-4}), l'oxydation de la solution par l'oxygène de l'air est tellement accélérée que tout dosage électrométrique est faussé dans de larges proportions. La courbe de titrage garde cependant sa forme habituelle.

Dosage des chlorures. — Les chlorures que contiennent les solutions hypochloritiques sont facilement dosés à l'aide de la méthode électrométrique classique qui utilise une électrode d'argent et une solution titrée de nitrate d'argent. L'électrode au calomel, de forme ordinaire, doit alors être remplacée par une électrode anti-diffusion. Pour ces essais, on a employé l'électrode de Müller, à siphon.

Tant que le chlorure d'argent précipite, la courbe exprimant la variation du potentiel de l'électrode d'argent en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté suit un palier plus ou moins incliné, puis une augmentation brusque du potentiel indique la fin de cette précipitation,

Après cette pointe, la courbe redescend et à partir de ce moment l'hypochlorite et le chlorite d'argent précipitent. Le précipité ne tarde pas alors à noircir, par suite de la libération d'argent métallique, et les pointés prennent des valeurs désordonnées.

Si la solution hypochloritique contient du chromate, la couleur rouge-pourpre du chromate d'argent se manifeste après la pointe de potentiel correspondant an titrage des chlorures.

Le dosage électrométrique des chlorures peut être effectué, sur une solution décolorante, avant et après attaque de celle-ci par un réducteur, par exemple la solution de Penot. On peut aussi contrôler le dosage chlorométrique par la différence des concentrations en chlorures solubles trouvés avant et après l'action de la solution réductrice.

Les courbes de la *figure* 9 se rapportent à des dosages argentimétriques ainsi effectués sur des échantillons de deux solutions hypochloritiques de provenances différentes.

Les courbes 2 et 4 correspondent respectivement aux courbes 1 et 3 après action d'un très léger excès de liqueur de Penot ($4^{gr},95$ d'anhydride arsénieux et $19^{gr},8$ de bicarbonate sodique par litre). La précipitation du chlorure d'argent est, dans ces cas, suivie de la formation d'arsénite et d'arséniate d'argent reconnaissable à leurs couleurs respectivement jaune et rouge brique.

D'après les résultats fournis par ces dosages argentimétriques et les quantités de liqueur arsénieuse qui correspondent à la disparition du chlore hypochloritique total, il est aisé de vérifier que 1 mol. d'anhydride arsénieux correspond à 2 atomes de chlore hypochloritique, c'est-à-dire, après titrage, à 2 molécules de chlorure alcalin (25).

Analyse électrométrique du chlorure de chaux. — Le produit connu sous le nom, assez impropre d'ailleurs, de « chlorure de

(25) Voir l'addendum au présent mémoire.

FIG. 9

chaux » est un solide blanc, plus ou moins pulvérulent, qui est un mélange assez complexe dont les principaux constituants sont : de l'hypochlorite de calcium, de la chaux, du carbonate de calcium, du chlorure de calcium, ainsi qu'un peu de chlorate et de chlorite.

Pour l'analyse de cette substance, il est recommandé de la broyer en présence d'une certaine quantité d'eau, de manière à obtenir une sorte de bouillie aussi homogène que possible qui servira au dosage.

Si l'on procède ainsi, la chaux, très peu soluble, et le carbonate de calcium, pratiquement insoluble, restent en suspension en phase solide. Ceci n'offre aucun inconvénient pour la plupart des procédés habituels de dosage du « chlore actif ». Il n'en est plus de même si l'on veut appliquer au « chlorure de chaux » la méthode de dosage électrométrique qui vient d'être indiquée.

Certes les graphiques de titrages obtenus (*fig.* 10, courbe 1) présentent l'allure générale déjà décrite (à l'exception toutefois de l'épaulement du carbonate), mais si l'on répète plusieurs fois le même dosage sur divers échantillons d'un même chlorure de chaux, les chiffres que l'on trouve et qui se rapportent, soit à la quantité d'alcali libre, soit à la quantité d'hypochlorite, varient dans des proportions inacceptables.

Evidemment, ces différences peuvent provenir du défaut d'homogénéité de la masse de chlorure de chaux que l'on a utilisée. Mais après un certain nombre d'expériences, il a été reconnu que la cause principale de ces variations était la présence dans la solution en cours de titrage d'une phase solide (chaux et carbonate de calcium) pouvant réagir avec la solution d'acide chlorhydrique.

Pendant le titrage électrométrique, deux systèmes de réactions sont en effet superposés : le premier se rapporte à des réactions homogènes (composés dissous) dont les vitesses sont relativement grandes. Le deuxième a trait à des réactions hétérogènes entre les

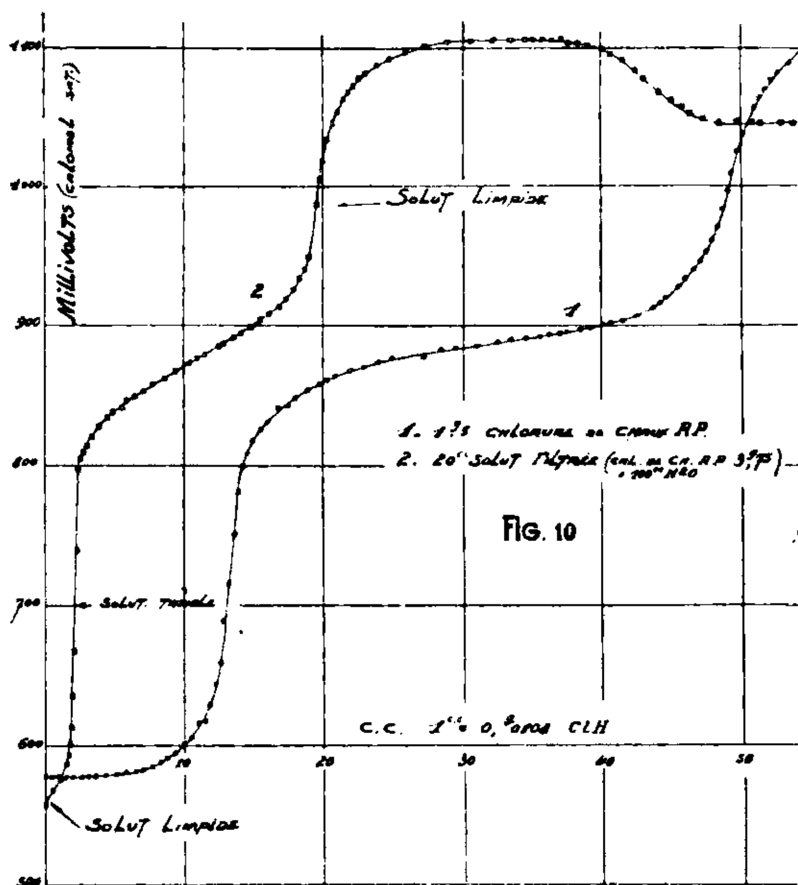


FIG. 10

solides pulvérulents en suspension (chaux et carbonate de calcium) et la phase liquide qui contient l'acide chlorhydrique. Les vitesses de ces réactions hétérogènes sont évidemment beaucoup plus faibles que celles des réactions homogènes précédentes.

Pendant le dosage électrométrique il s'établit une sorte de com-romis entre les deux systèmes en question qui peut fausser pro-ondément les résultats de l'analyse. L'agitation et la grosseur des articules solides en suspension ont alors une importance consi-érable.

Dans le but d'obtenir uu dosage plus correct, une quantité exac-ement connue de chlorure de chaux a été traitée par un excès d'eau fîlsant, Après agitation, sans barbottage d'air, la solution a été ensuite filtrée rapidement puis le filtre a été lavé à l'eau. (Au total, ɔn a employé la proportion de 100 cm³ d'eau pour 7gr,5 de chlorure e chaux). Après mesure exacte du volume du filtrat, une partie e celui-ci a été soumise au dosage électrométrique et a fourni la courbe 2 de la figure 10.

La zone correspondant à l'alcali libre est ici très courte car la haux que contenait la masse solide épuisée est très peu soluble lans l'eau. L'absence pratiquement complète de carbonate de cal-ium dans la solution est en outre indiquée par le fait que la pre-nière et la deuxième partie de la courbe sont réunies par une lroite presque verticale. Cette allure montre, de plus, que la solu-on ne contient pas de chlorite.

Résumé. — Conclusions.

Une électrode de platine plongée dans une solution d'hypochlorite soumise à l'action d'une solution diluée d'acide chlorhydrique est capable de présenter une série de potentiels stables qui dépendent de la quantité d'acide ajoutée.

La variation de ces potentiels en fonction des volumes de la liqueur acide titrée peut s'exprimer par une courbe caractéristique, partageable en plusieurs régions séparées par des points d'inflexion bien définis.

L'évaluation des quantités d'acide chlorhydrique correspondant respectivement à ces divers points d'inflexion permet, en une seule opération, le dosage de divers constituants de la solution, savoir :

1° *l'alcali libre*; 2° *le carbonate*; 3° *l'hypochlorite*: 4° *l'acide hypochloreux total*; 5° *l'acide hypochloreux libre*, par différence entre 3° et 4° (26).

En outre, un deuxième titrage électrométrique effectué sur une solution privée de carbonate par précipitation à la chaux, permet *le dosage du chlorite* si celui-ci existe dans la solution.

D'autre part, *le dosage des chlorures solubles* toujours présents dans les solutions d'hypochlorites, peut facilement s'effectuer par la méthode électrométrique classique qui utilise une électrode d'argent et une solution titrée de nitrate d'argent, ceci malgré la précipitation des sels argentiques des acides hypochloreux, chloreux, et, dans certains cas, chromique.

De tels dosages permettent, de plus, *le contrôle du titrage du chlore hypochloritique total* effectué, par exemple, par la méthode de Penot, sans que, dans ce dernier cas, la présence d'acide arsénieux en excès ou d'acide arsénique puisse fausser l'évaluation de la quantité de chlorures solubles produite par la réduction de l'hypochlorite.

En terminant, des remerciements sont adressés à M. P. Baron, de ce laboratoire, pour sa collaboration à la partie expérimentale du présent travail.

Addendum.

Pour indiquer la richesse d'un « chlorure décolorant », il est d'usage de chiffrer celle-ci par le titre en « chlore actif » évalué en poids ou en volume et rapporté au poids ou au volume du chlorure décolorant.

Ce titre est, le plus souvent, exprimé sous la forme de « degrés

(26) Pour abréger le dosage ou pour obtenir un contrôle supplémentaire dans certains cas où le dernier point remarquable (fin de l'attaque de l'acide hypochloreux) ne présente pas une netteté suffisante, le dosage du chlore hypochloritique total peut, bien entendu, être effectué par l'une des méthodes habituelles convenablement choisie. La quantité d'acide hypochloreux libre est alors donnée par différence entre ce résultat et la quantité d'hypochlorite trouvée électrométriquement.

chlorométriques » français (litres de chlore *actif* à 0° et 760 mm. par kilog. de décolorant) ou anglais (poids de chlore *actif* dans 100 parties de décolorant).

Au sujet de cette évaluation de la richesse des chlorures décolorants, il y a lieu de signaler une erreur, ou plutôt une mauvaise interprétation de résultats, sans doute déjà indiquée, mais figurant quand même en bonne place dans beaucoup de traités d'analyse chimique et dans nombre de mémoires ou de travaux traitant des hypochlorites.

La confusion dont il s'agit vient, très probablement, du sens que quelques auteurs attribuent à l'expression « chlore actif ».

Il y a plus d'un siècle, lorsque Gay-Lussac étudiait l'action oxydante et décolorante du chlore, ainsi que la réaction que celui-ci donne avec l'acide arsénieux, il trouvait que 1 mol. d'anhydride arsénieux correspondait à 4 atomes de chlore *libre*. D'autre part, il indiquait que le « pouvoir décolorant » ou le « pouvoir oxydant » de ces 4 atomes de chlore *libre* équivalaient à ceux de la quantité de chlore ayant servi à préparer un certain poids d'hypochlorite, malgré la *disparition de la moitié du chlore* sous forme de chlorure inactif.

Gay-Lussac et les chimistes de son époque, exprimaient donc par « chlore actif », non pas réellement la quantité de chlore *hypochloritique* contenue dans la solution, mais bien la quantité de chlore *libre* à laquelle *équivalait* parce que produisant les mêmes effets, un certain poids ou un certain volume de « chlorure décolorant ».

Par conséquent, exprimer qu'un chlorure décolorant titre par exemple 100 g. de « chlore actif » par litre ne veut pas dire qu'il renferme 100 g. de chlore de l'acide hypochloreux ou de l'hypochlorite, mais bien 50 g. de ce chlore, et que son « pouvoir décolorant » ou son « pouvoir oxydant » *équivalent* à ceux qu'exerceraient 100 g. de chlore non engagés dans une combinaison.

Cette confusion est cependant commise par bon nombre d'auteurs et peut donner lieu dans certains cas à de très graves erreurs.

C'est ainsi qu'on peut relever le passage suivant dans un traité d'analyse chimique fort répandu et très utilisé en France dans les laboratoires officiels :

(Le « chlore actif » est déterminé par la méthode de Penot).

Type d'une analyse d'hypochlorite du commerce.

« Nous donnons, à titre d'exemple, l'analyse d'une solution concentrée d'hypochlorite de sodium du commerce.

Densité à 15°C	27° Baumé, correspondant à une densité de 1,23.	
Degrés chlorométriques	34°,7 (en litre)	par litre
Poids de chlore actif	110gr,24	—
Poids de résidu sec	380 gr.	—
Chlore total	178 gr.	—
Soude combinée (Na^2O)	15gr,50	—
Acide sulfurique (SO^3)	4gr,80	—

Ce qui fait pour la composition du chlorure décolorant analysé :

Chlore actif 110,24 + soude + oxygène = hypochlorite de sodium	231gr,79
Chlore inactif 178 — 110,24 = 67,76 + sodium = chlorure de sodium	111gr,80
Soude 15,50 + anhydride carbonique = carbonate de sodium	26gr,50
Acide sulfurique SO^3 4,80 + soude = sulfate de sodium..	8gr,52
Au total............	378gr,61
Poids de l'eau par différence...........	852gr,39
Au total..........	1.231 gr.
1 litre de chlorure décolorant liquide analysé pèse.....	1.231 gr.»

En admettant que cette analyse ait été réellement effectuée, dans ce cas le poids de résidu sec devient étonnant, on peut avoir par cet exemple, choisi parmi les plus caractéristiques, une idée des erreurs grossières que peut faire commettre une mauvaise interprétation des résultats analytiques et des termes « chlore actif », « degré chlorométrique » et « titre » des chlorures décolorants.

Il ne faut donc pas prendre à la lettre ce qu'indiquent certains traités d'analyse chimique et croire, comme d'aucuns l'ont fait, que ces expressions désignent directement la *teneur* du décolorant en chlore hypochloritique, on commettrait ainsi une erreur du simple au double.

(Communication n° V 468 des Laboratoires de recherches Kodak).

N° 87. — Recherches sur l'hydratation comparée de l'acide sulfurique et des bisulfates alcalins et ses rapports avec l'activité catalytique; par J. B. SENDERENS.

1.6.1931.

I. Bien avant mes recherches on avait reconnu le pouvoir déshydratant du bisulfate de potassium que l'on utilisait par grandes quantités dans certaines préparations, notamment dans la transformation de la glycérine en acroléine :



$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH = 2H^2O + CH^2{=}CH\text{-}COH$$

J'ai montré que cette déshydratation de la glycérine se faisait avec le vingtième de son poids de bisulfate de potassium, et que, dès lors, il fallait admettre que le bisulfate de potassium intervenait comme catalyseur et non comme simple déshydratant (1).

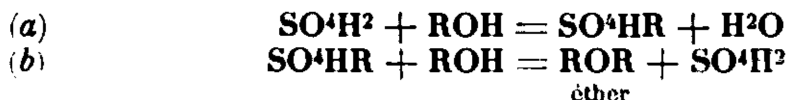
Les propriétés catalytiques que j'avais reconnues et utilisées dans l'acide sulfurique (2) amenaient tout naturellement à penser que le bisulfate de potassium devait son activité catalytique à la fonction non saturée de l'acide sulfurique tout aussi forte et même plus forte que la fonction déjà saturée :

(1) *Ann. de chim.* (9), 1922, p. 133.
(2) *Ibid.*, 1922, pp. 122 et suiv.



$$SO^4H^2 \text{ diss.} + KOH \text{ diss.} = SO^4HK \text{ diss.} + H^2O + 14 \text{ cal. } 6$$
$$SO^4HK \text{ diss.} + KOH \text{ diss.} = SO^4K^2 \text{ diss.} + H^2O + 17 \text{ cal. } 1 \text{ (3)}$$

Et de même qu'avec l'acide sulfurique et l'alcool ROH on a :



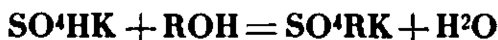
(*a*) $$SO^4H^2 + ROH = SO^4HR + H^2O$$
(*b*) $$SO^4HR + ROH = \underset{\text{éther}}{ROR} + SO^4H^2$$

et à température plus élevée.



(*c*) $$SO^4HR = SO^4H^2 + \underset{\text{carbure}}{R\text{-}H},$$

de même le bisulfate de potassium débuterait par la formation temporaire d'un sulfate alcoyl potassique :



$$SO^4HK + ROH = SO^4RK + H^2O$$

et puis, dans une seconde phase, on aurait selon la température, l'éther oxyde ou le carbure.

S'il en était ainsi, le bisulfate de sodium SO^4HNa devrait posséder, et il possède en effet, vis-à-vis des alcools le pouvoir de les déshydrater catalytiquement.

H. Il semble d'après ces considérations que l'agent catalyseur étant le même, (SO^4H), la déshydratation des alcools doive se faire aussi bien avec le bisulfate de sodium qu'avec le bisulfate de potassium, et avec l'acide sulfurique qu'aves les deux bisulfates.

Il n'en est rien, et chacun de ces catalyseurs a son activité propre dans la décomposition des alcools, comme il résulte des recherches que j'ai publiées (4).

Le propanol, par exemple, est décomposé catalytiquement, en phase gazeuse, pour donner du propylène ;

à 125°......... avec l'acide sulfurique.
à 140°......... avec le bisulfate de sodium fondu.
à 210°......... avec le bisulfate de potassium fondu.

L'alcool éthylique est décomposé par l'acide sulfurique dès 130° avec production d'éther, et, à 140°, l'éthylène commence à se dégager; tandis que, même à 200°, il n'y a avec le bisulfate de sodium qu'un faible dégagement d'éthylène et que ce dégagement est sensiblement nul avec le bisulfate de potassium.

D'une manière générale, le bisulfate de potassium s'est montré un catalyseur très inférieur au bisulfate de sodium, et celui-ci a fait preuve d'une activité moindre que l'acide sulfurique.

Il faut évidemment chercher la raison de ces différences d'action catalytique en dehors de la fonction d'acide non saturé SO^4HM qui est la même dans les deux bisulfates de potassium et de sodium et qui est du même ordre que l'une et l'autre fonction acide de SO^4H^2.

(3) BERTHELOT, *Ann. chim Phys.* (5), 1875, p. 106.
(4) Cf. J. B. SENDERENS, *Comptes Rendus*, 1924, t. **178**, p. 1412; 1925, t. **181**, p. 698; 1928, t. **187**, p. 1101; 1929, t. **188**, p. 1073; 1930, t. **190** pp. 150 et 1167.

J'ai pensé que ces divergences pourraient s'expliquer par *l'inégale aptitude* de ces composés à former des hydrates temporaires, laquelle résulterait de leur *inégale avidité* pour l'eau. C'est ce que j'ai indiqué sommairement dans des communications antérieures (5).

J'ai continué ces recherches qui, poursuivies durant plusieurs mois, ont fourni les résultats que je vais exposer.

III. *Hydrogénation, dans l'air saturé d'humidité, de SO^4HK et SO^4HNa cristallisés et fondus.*

On a employé un poids de chacun de ces bisulfates renfermant sensiblement 1 gramme d'acide sulfurique non saturé : soit 2^{gr},520 et 2^{gr},515 de bisulfate de sodium cristallisé et fondu ; et 2^{gr},575 et 2^{gr},555 des bisulfates de potassium correspondants.

Les capsules qui contenaient ces sels étaient disposées au-dessus d'un cristallisoir à moitié rempli d'eau et recouvert d'une cloche reposant sur une plaque de verre épais.

La température — qui était celle de mon laboratoire — a oscillé entre 10 et 18 degrés, ce qui a déterminé certaines fluctuations, sans nuire au sens général.

J'ai dressé de la sorte le tableau 1.

On remarquera dans ce tableau, que les bisulfates de sodium fondu et cristallisé ont absorbé environ $2H^2O$ dès le premier jour alors que les bisulfates de potassium ont absorbé à peine 0,2 et 0,3 H^2O.

Le 3e jour les bisulfates de sodium ont absorbé 4,5 à 5,1 H^2O et sont complètement liquides, tandis que les bisulfates de potassium n'ont absorbé que 0,6 à 0,8 H^2O, sont encore solides le 10e jour avec 2,7 H^2O absorbés, et ne sont pas tout à fait liquides le 50e jour après une absorption de 10 H^2O.

En se reportant au tableau I on voit qu'à la longue la quantité d'eau absorbée par les bisulfates de potassium se rapproche de celle qu'absorbent les bisulfates de sodium, de telle sorte que n'étant que le 1/10 de cette dernière le premier jour, elle devient la moitié le trentième jour, les 4/5 après 317 jours, etc.

Cela tient à ce qu'après un certain temps la quantité d'eau absorbée peut devenir assez grande pour opérer le dédoublement connu des bisulfates alcalins en acide sulfurique et sulfate neutre :


$$2SO^4HNa = SO^4H^2 + SO^4Na^2$$

$$2SO^4HK = SO^4H^2 + SO^4K^2$$

Or, comme l'indiquera le tableau II l'absorption de l'eau est plus forte et plus rapide avec l'acide sulfurique qu'avec les bisulfates :

IV. *Hydratation comparée de l'acide sulfurique et des bisulfates de sodium et de potassium dans l'air saturé d'humidité.*

L'acide sulfurique employé marquait 57° B^é et correspondait à l'hydrate $SO^4H^2 + 2H^2O$. J'en ai pris exactement 1 gr. qui renfermait 0^{gr},732 de SO^4H^2, la molécule H^2O correspondant à 0^{gr},19.

(5) J. B. Senderens, *Comptes Rendus*, 1928, t. **187**, p. 1104 et 1929, t. **188** p. 1074.

Tableau I.

Hydratation dans l'air saturé d'humidité de *SO^4HK et SO^4HNa cristallisés et fondus.*

Jours écoulés	SO^4HK cristallisé SO^4HK 2gr,575 H^2O corresptᵉ 0gr,340 — Augmentation en poids (gr.)	en mol. H^2O	SO^4HNa cristallisé SO^4HNa 2gr,520 H^2O corresptᵉ 0gr,378 — Augmentation en poids (gr.)	en mol. H^2O	SO^4HK fondu SO^4HK 2gr,555 H^2O corresptᵉ 0gr,325 — Augmentation en poids (gr.)	en mol. H^2O	SO^4HNa fondu SO^4HNa 2gr,515 H^2O corresptᵉ 0gr,377 — Augmentation en poids (gr.)	en mol. H^2O
1	0,065(6)	0,2	0,825(6)	2,15	0,100(6)	0,3	0,710(6)	1,9
2	0,125	0,35	1,400	3,7	0,190	0,58	1,295	3,4
3	0,215	0,6	1,935	5,1	0,275	0,84	1,710	4,5
			Complètement liq.				Complètement liq.	
4	0,315	0,9	2,350	6,2	0,365	1,10	2,100	5,5
5	0,430	1,2	2,630	6,9	0,450	1,3	2,460	6,5
6	0,535	1,5	2,800	7,4	0,545	1,6	2,780	7,3
7	0,615	1,8	2,950	7,8	0,605	1,9	3,065	8,1
8	0,735	2,1	3,170	8,2	0,725	2,2	3,300	8,7
9	0,815	2,4	3,250	8,6	0,805	2,4	3,535	9,4
10	0,915	2,7	3,320	9,2	0,910	2,8	3,760	10
	Sel encore solide et cristallisé				Quelques points liquides.			
20	1,605	4,7	4,465	12	1,425	5	5,090	13,5
30	2,433	7,7	5,180	13,7	2,455	8,1	5,875	15,5
50	3,205	9,3	6,410	17,4	2,256	10	6,530	17,3
	Pas tout à fait liq.				Pas tout à fait liq.			
110	5,480	16	8,185	21,6	5,705	17	9,080	24
	Complètement liq.				Complètement liq.			
218	11,430	33	15,845	42	11,570	33,4	15,740	41,7
317	13,725	40	18,590	49,1	14,015	40,5	18,990	50,4
403	15,015	43,4	19,715	52,1	14,910	43,1	20,270	53,7
483	16,115	46,5	20,140	53,1	16,410	47,4	21,205	56,2

(6) Le SO^4HK cristallisé ou fondu est encore solide après 10 jours et n'est pas complètement liquide après 2 mois. — Au contraire, le SO^4HNa cristallisé ou fondu est complètement liquide au bout de 3 jours.

Les bisulfates de sodium et de potassium auxquels l'acide sulfurique est comparé dans le Tableau II renferment sensiblement 1 gr. d'acide sulfurique non saturé, et leurs poids comme la quantité d'eau absorbée sont empruntés au Tableau I et se rapportent

aux bisulfates *cristallisés*. Il suffira de reveuir à ce Tableau pour établir la comparaison avec les bisulfates *fondus* (7).

TABLEAU II.

Comparaison de l'hydratation
dans l'air saturé d'humidité de l'acide sulfurique et des bisulfates
de sodium et de potassium cristallisés.

Jours écoulés	$SO^4H^2 + 2H^2O$ — 1 gr. H^2O correspondante $0^{gr},134$ SO^4H^2 correspondante $0^{gr},732$ — Augmentation en poids (gr.)	Augmentation en mol. H^2O	SO^4HNa cristallisé $2^{gr},520$ H^2O corresp. $0^{gr},378$ SO^4H^2 non saturé $1^{gr},050$ — Augmentation en molécules H^2O	SO^4HK cristallisé $2^{gr},555$ H^2O corresp. $0^{gr},325$ SO^4H^2 non saturé $0^{gr},923$ — Augmentation en molécules H^2O
1	0,705	5,2	2,15	0,2
2	1,165	8,5	3,7	0,35
3	1,475	11	5,1	0,6
4	1,695	12,6	6,2	0,9
5	1,875	14	6,9	1,2
6	2,025	15,1	7,4	1,5
7	2,155	16	7,8	1,8
8	2,275	16,9	8,2	2,1
9	2,388	17,6	8,6	2,4
10	2,465	18,3	9	2,7
20	3,005	22,4	12	4,7
30	3,430	24,8	13,7	7,7
50	3,732	28	17,4	9,3
110	4,220	33,2	21,6	16

On voit par ce Tableau II que l'hydratation du bisulfate de

(7) D'après le Tableau II, l'eau absorbée par SO^4H^2 après 110 jours serait $2H^2O + 33,2H^2O$, soit $35,2\ H^2O$. Là ne s'arrête pas l'absorption, car 7 mois après elle correspondait à 63 H^2O, de telle sorte que le poids de l'eau absorbée était près de 12 fois le poids de l'acide, soit environ 22 fois son volume, et l'absorption, quoique faible, continuait encore, car 3 mois après, elle correspondait à 66 H^2O. Ces chiffres sout très supérieurs à ceux que des expériences insuffisamment prolongées avaient fait adopter jusqu'ici pour l'absorption d'eau par SO^4H^2 dans l'airsaturé d'humidité.

A l'air libre, les choses se passent autrement.

Un hydrate sulfurique marquant 9°,4 Bé et renfermant 48 H^2O est devenu au bout de 7 mois $SO^4H^2 + 13H^2O$. En ce moment il y avait des fluctuations entre la déshydratation et l'hydratation, selon les variations de la tension f de la vapeur atmosphérique et de φ vapeur de l'hydrate, de façon à donner :

$$\varphi \gtrless f$$

C'est ainsi que 6 mois plus tard, en temps très humide, on avait $SO^4H^2 . 15H^2O$.

sodium est beaucoup plus rapide que celle du bisulfate de potassium, mais se fait moins vite que l'hydratation de l'acide sulfurique.

Il faut en conclure que dans les bisulfates la fonction acide non saturée n'est pas complètement libre; il y a des attaches qui la rendent dépendante du reste de la molécule.

De là vient qu'au début ils absorbent moins d'eau que l'acide sulfurique. Puis se produit peu à peu, par le fait de l'eau absorbée, le dédoublement connu avec mise en liberté d'acide sulfurique :



$$2\,SO^4HM = SO^4H^2 + SO^4M^2$$

de telle sorte que, ainsi que l'indique le Tableau II, l'eau absorbée par les bisulfates se rapproche progressivement de celle qu'absorbe l'acide sulfurique employé seul.

Les sulfates neutres résultant du dédoublement des bisulfates par l'eau pourraient intervenir dans l'hydratation totale observée. C'est pour apprécier la part d'absorption aqueuse qui revient aux sulfates neutres que j'ai institué les recherches du tableau III.

Tableau III.

Hydratation à l'air saturé d'humidité du sulfate neutre de sodium anhydre et du sulfate neutre de potassium.

Jours écoulés	SO^4Na^2 employé 1gr,505 molécule H^2O correspondante 0gr,1907		SO^4K^2 employé 1gr,575 molécule H^2O correspondante 0gr163	
	Augmentation		Augmentation	
	en poids (gr.)	en molécules H^2O	en poids (gr.)	en molécules H^2O
1	0,025	0,13	0,005	0gr,00 - εH^2O
2	0,125	0,65		
3	0,255	1,33		
4	0,380	2	0,003	0gr,00 - εH^2O
5	0,490	2,56		
6	0,585	3		
7	0,680	3,56		
8	0,770	4	0,000	0gr,000 H^2O
9	0,840	4,4		
10	0,920	4,82		
20	1,440	7,5		
30	1,770	9,2	0,005	0gr,00 - εH^2O
50	1,885	9,88	0,005	id.
80	1,905	10	0,005	id.

D'après ce tableau III, le sulfate neutre de sodium absorbe des quantités croissantes d'eau de sorte que, dans le dédoublement de SO^4HNa, il unira son pouvoir absorbant à celui de l'acide sulfurique mis en liberté et de la portion non dédoublée du bisulfate.

Le sulfate neutre de potassium, au contraire, n'absorbe pas de l'eau, et dès lors, il n'entre pas en ligne de compte à côté de l'acide sulfurique lorsque le bisulfate se dédouble en ces deux composés :

VI. *Hydratation des bisulfates de sodium et de potassium cristallisés et fondus à l'air libre.*

Comme complément des recherches sur l'hydratation des bisulfates alcalins dans l'air saturé d'humidité il m'a paru intéressant d'étudier l'hydratation de ces composés à l'air libre. J'ai obtenu les résultats inscrits dans le tableau IV. On y voit qu'à l'air libre l'absorption de l'eau par le bisulfate de potassium est sensiblement nulle pour le sel cristallisé, et insignifiante pour le sel fondu.

Le bisulfate de sodium au contraire absorbe rapidement l'eau, s'il est fondu; moins vite, s'il est cristallisé. L'un et l'autre tombent en déliquescence et sont complètement liquides dès le 5e jour.

TABLEAU IV.

Hydratation de SO^4HK et de SO^4HNa cristallisés et fondus à l'air libre.

Jours écoulés	Cloche A				Cloche B			
	SO^4HK cristallisé SO^4HK 3gr,70 H^2O correspte 0gr,49		SO^4HNa cristallisé SO^4HNa 2gr,980 H^2O corrte 0gr,447		SO^4HK fondu SO^4HK 3gr,570 H^2O corrte 0gr,472		SO^4HNa fondu SO^4HNa 4gr,915 H^2O corrte 0gr,737	
	Augmentation		Augmentation		Augmentation		Augmentation	
	en poids (gr.)	en mol. H^2O	en poids (gr.)	en mol. H^2O	en poids (gr.)	en mol. H^2O	en poids (gr.)	en mol. H^2O
21	0,020 (8)		2,270 (9)	5	0,130 (8)	0,27	5,565 (9)	7,5
42	0,000		2,830	5,9	0,255		7,815	10,6
73	0,005		2,930	6,1	0,100	0,2	6,770	9,1
107	0,015		3,215	6,8	0,055		6,780	9,1
122	0,030		3,830	8	0,060		6,560	8,8
143	0,100	0,2	3,960	8,3	0,060		6,505	8,7
168	0,085 (10)	0,17	4,050	8,5	0,075		6,560	8,8
199			4,080	8,5	0,160	0,33	7,745	10,5
239			3,980 (10)	8,3	0,215	0,45	8,065	10,9
261					0,250	0,5	8,365	11,3
301					0,220	0,45	8,165	11
340					0,240	0,48	8,550	11,6

(8) Le sel est resté solide jusqu'à la fin.
(9) Le sel était complètement liquide dès le 5e jour.
(10) L'expérience n'a pas été continuée.

Il est à remarquer que dans l'air saturé d'humidité, le bisulfate

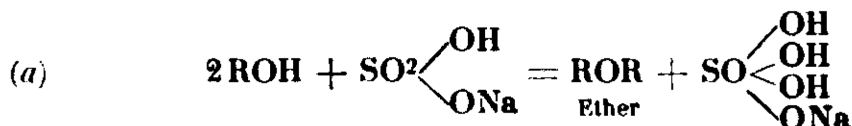
de sodium fondu accuse *au début* une absorption d'eau légèrement inférieure au bisulfate cristallisé ; tandis que dans l'air libre, le sel fondu a toujours un pouvoir absorbant nettement supérieur au sel cristallisé.

Conclusions.

Il résulte de ces expériences qu'au point de vue de l'absorption de l'eau, soit à l'air libre, soit dans l'air saturé d'humidité, le bisulfate de sodium, l'emporte considérablement sur le bisulfate de potassium, qu'il s'agisse des sels fondus ou des sels cristallisés.

Cette avidité du bisulfate de sodium pour l'eau permet de supposer qu'elle entre en jeu, dans la déshydratation catalytique des alcools, par la formation d'hydrates instables à la température de la réaction, et qui, par suite, se détruisent une fois formés.

C'est ainsi qu'avec l'alcool ROH on aurait :



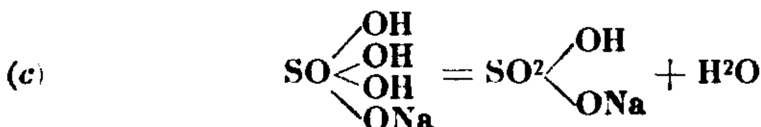
$$(a)\qquad 2\,ROH + SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} = \underset{\text{Ether}}{ROR} + SO\begin{cases}OH\\OH\\OH\\ONa\end{cases}$$

et à température élevée :



$$(b)\qquad ROR = \underset{\text{carbure}}{2R\text{-}H} + H^2O$$

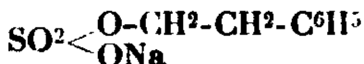
puis destruction de l'hydrate et régénération du bisulfate :



$$(c)\qquad SO\begin{cases}OH\\OH\\OH\\ONa\end{cases} = SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} + H^2O$$

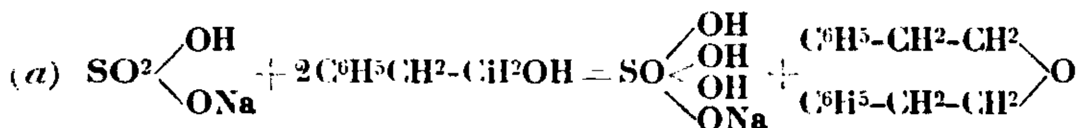
Avec le bisulfate de potassium, l'hydratation étant très difficile, la réaction (*a*) se fera aussi très difficilement, ou même, vis-à-vis de certains alcools, ne se fera pas.

Au surplus, la formation de ces hydrates temporaires pourrait accompagner la combinaison instable sulfoalcoolique. Par exemple, ainsi que je l'ai écrit (11), dans le cas de la déshydratation de l'alcool phényléthylique, à la combinaison temporaire sulfophényléthylique :

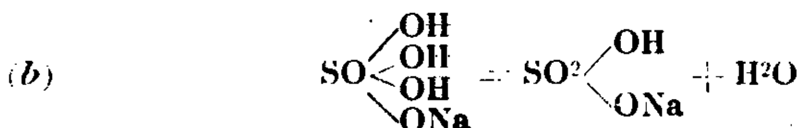


$$SO^2\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\\ONa\end{cases}$$

s'adjoindrait la catalyse résultant de la formation d'un hydrate qui serait instable à la température de la réaction, et l'on aurait :



$$(a)\qquad SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} + 2\,C^6H^5CH^2\text{-}CH^2OH = SO\begin{cases}OH\\OH\\OH\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\!>O$$



$$(b)\qquad SO\begin{cases}OH\\OH\\OH\\ONa\end{cases} = SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} + H^2O$$

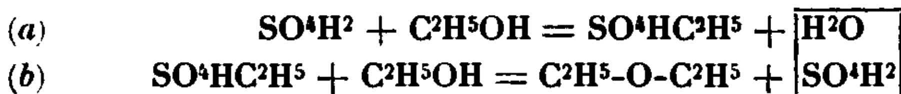
(11) *Comptes rendus*, 1929, t. 188. p. 1075.

Quant an bisulfate de potassium, son peu d'avidité pour l'eau semblerait exclure cette seconde interprétation et borner sa catalyse déshydratante (qui sera, dès lors, plus faible) à la combinaison sulfophényléthylique.

D'une façon assez générale le bisulfate de sodium *cristallisé* est un catalyseur moins actif que le bisulfate *fondu* (12), ce qui concorderait avec sa moindre avidité pour l'eau, comme le montrent les expériences faites à l'*air libre* et même à l'*air humide* dans l'ensemble des opérations.

* * *

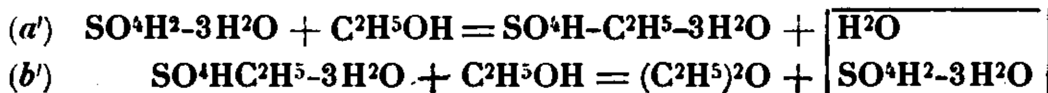
En ce qui concerne l'acide sulfurique, on admet depuis Williamson qu'il déshydrate les alcools par l'intervention catalytique d'un sulfate acide alcoolique instable, SO^4HR, de telle sorte qu'avec l'alcool éthylique, par exemple, on aurait vers 130-140° :



$$(a)\qquad SO^4H^2 + C^2H^5OH = SO^4HC^2H^5 + \boxed{H^2O}$$
$$(b)\qquad SO^4HC^2H^5 + C^2H^5OH = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + \boxed{SO^4H^2}$$

En réalité, ce n'est pas SO^4H^2 qui est mis en liberté mais $SO^4H^2.H^2O$, lequel par une nouvelle déshydratation d'alcool donnera $SO^4H^2.2H^2O$, et ainsi de suite à moins qu'aux températures où se fait l'éthérification, ces hydrates ne se détruisent au fur et à mesure de leur formation (13).

A 130-140°, température de l'éthérification de l'éthanol, j'ai montré que l'hydrate stable est $SO^4H^2.3H^2O$ (14). C'est donc cet hydrate qui sera le catalyseur et l'on aura :

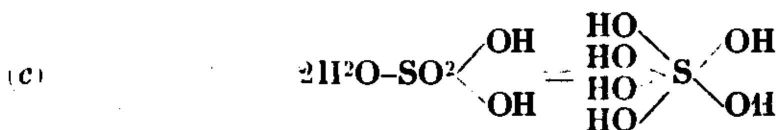


$$(a')\qquad SO^4H^2\text{-}3H^2O + C^2H^5OH = SO^4H\text{-}C^2H^5\text{-}3H^2O + \boxed{H^2O}$$
$$(b')\qquad SO^4HC^2H^5\text{-}3H^2O + C^2H^5OH = (C^2H^5)^2O + \boxed{SO^4H^2\text{-}3H^2O}$$

A cette température de 130-140° l'hydrate $SO^4H^2.4H^2O$ serait détruit aussitôt formé, pour revenir à $SO^4H^2.3H^2O$ lequel jouerait de la sorte le rôle de catalyseur, comme il sera dit plus loin.

Au-dessus de 140° et surtout vers 160° il se fait de l'éthylène, et l'hydrate stable à cette température, $SO^4H^2.2H^2O$ (15) serait le catalyseur.

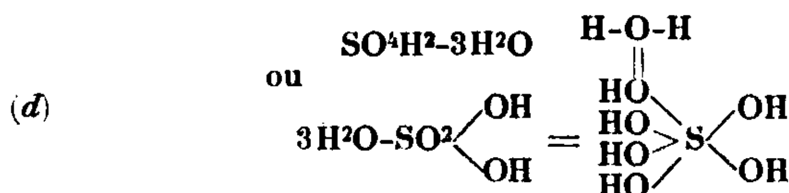
Cet hydrate peut se représenter comme il suit :

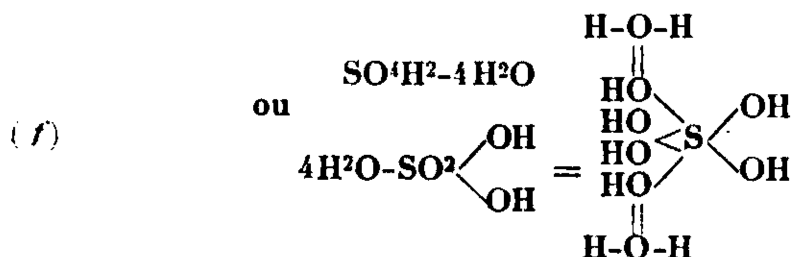


$$(c)\qquad 2H^2O\text{-}SO^2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = \begin{matrix}HO\\HO\\HO\\HO\end{matrix}\!>\!S\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

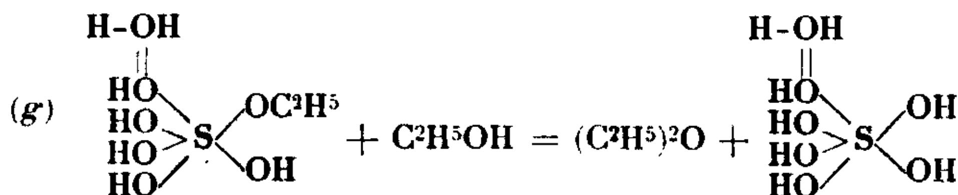
Les hydrates supérieurs dériveraient de celui-ci par la tétravalence de l'oxygène, comme ci-après :

(12) J. B. Senderens, *Comptes rendus*, 1930, t. 190, p. 1165.
(13) *Comptes rendus*, 1923, t. 177, p. 16.
(14) *Ibid.*
(15) *Ibid.*

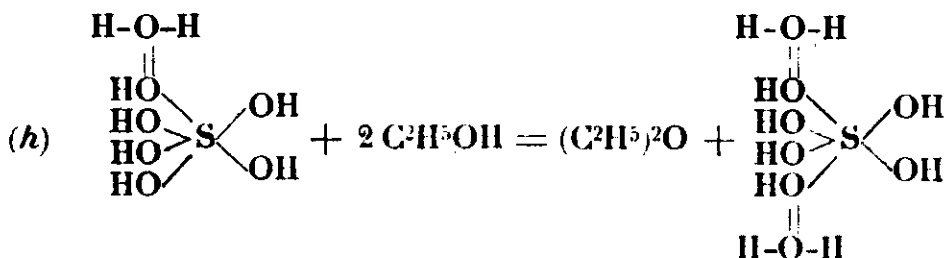
(*d*) 

(*f*) 

L'équation (*b'*) pourra dès lors s'écrire :

(*g*) 

Mais en même temps l'hydrate (*d*) pourra donner l'hydrate (*f*) d'après l'équation :

(*h*) 

Cet hydrate $SO^4H^2.4H^2O$, instable à 130-140° se détruira pour revenir à l'hydrate $SO^4H^2.3H^2O$ et le cycle recommencera avec (*h*) comme avec (*g*).

La supériorité de l'acide sulfurique sur les bisulfates alcalins comme catalyseur déshydratant trouverait une certaine explication dans la formation de ces hydrates instables, cette formation étant plus facile avec l'acide en raison de sa plus grande avidité pour l'eau.

Mais ce qui donne à l'acide sulfurique son caractère spécial de catalyseur en même temps qne sa supériorité, c'est qu'il possède deux fonctions acides qui sont libres l'une et l'autre, tandis que, dans les bisulfates, l'unique fonction acide est dépendante du reste de la molécule, et que par suite c'est à la molécule tout entière qu'appartient l'activité catalytique (16).

(16) J. B. Senderens, 1931, t. **192**, p. 1422.

N° 88. — Sur la préparation de l'hydrobenzoïne et sur le système benzoïne-hydrobenzoïne; par MM. P. CARRÉ et P. MAUCLÈRE.

(16.6.1931.)

L'hydrobenzoïne s'obtient de deux façons principales : 1° par réduction de la benzoïne; 2° par réduction de l'ald. benzoïque.

I. — On sait que la réduction de la benzoïne par l'amalgame de sodium donne des R[ts] médiocres et que la purification de l'hydrobenzoïne formée dans cette réduction est assez pénible.

Nous avons d'abord examiné l'action sur la benzoïne de quelques agents réducteurs qui permettent, dans certains cas particuliers, de réduire le groupement cétonique eu groupement alcool secondaire.

D'après Apitzsch et Metzger (1) la benzoïne serait réduite à peu près quantitativement en hydrobenzoïne par le chlorure stanneux en solution dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Nous n'avons pu obtenir d'hydrobenzoïne par cette méthode.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant 1 heure environ, 20 gr. de benzoïne dissoute dans 200 gr. d'alcool additionné de 70 cm³ d'acide chlorhydrique (D = 1,17) et de 23 gr. de chlorure stanneux, la solution, d'abord jaunâtre, est bien décolorée comme l'indiquent Apitsch et Metzger, mais on retrouve toute la benzoïne inaltérée: il ne se forme pas trace d'hydrobenzoïne; la benzoïne retrouvée a été identifiée par son point de fusion, et par sa semicarbazone, F. 220°.

Si l'on effectue la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique, le groupement alcool de l'hydrobenzoïne est réduit avant le groupement cétonique, car une réduction ménagée donne d'abord de la désoxybenzoïne. Cette dernière se forme également quand on réduit la benzoïne par le couple zinc-cuivre et la soude.

La réduction de la benzoïne par l'amalgame d'aluminium, en milieu légèrement acide par l'acide sulfurique ne permet pas non plus d'obtenir l'hydrobenzoïne; on retrouve la majeure partie de la benzoïne inaltérée, et une petite quantité de produits qui n'ont pu être séparés.

La réduction de la benzoïne au moyen de certains dérivés organo-magnésiens, comme l'isobutylate iodomagnésien, signalée par divers auteurs, constitue un mode de formation de l'hydrobenzoïne plutôt qu'un mode de préparation.

Nous nous sommes enfin adressé à l'hydrogénation catalytique de la benzoïne.

Cette hydrogénation ne peut être réalisée, à la pression et à la température ordinaires, ni en présence du nickel réduit, ni en présence du platine.

Par contre, ainsi que l'ont montré Adkins et Cramer (2) pour un grand nombre de cétones, l'hydrogénation peut être réalisée avec

(1) Apitzch et Metzger, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 1677.
(2) Adkins et Cramer, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 4354.

un excellent R[t] en hydrobenzoïne, en présence de nickel réduit, à chaud et sous pression.

Le catalyseur employé a été préparé de la façon suivante : 12gr,5 de nitrate de nickel cristallisé sont dissons dans 37gr,5 d'eau; on ajoute 25 gr. de terre d'infusoire de manière à former une bouillie, qui est chauffée au bain-marie vers 60°; on mélange ensuite avec une solution de 5gr,5 de carbonate de sodium anhydre dans 24 gr. d'eau, on laisse sur le bain-marie 30 minutes environ, puis on essore et on lave; le produit séché à 105-110°, est réduit par l'hydrogène, à la température de 280°.

La benzoïne utilisée doit être parfaitement débarrassée de toute trace du cyanure ayant servi à sa préparation, car la moindre trace de cyanure arrête l'hydrogénation; il suffit pour cela de la faire cristalliser un nombre de fois suffisant dans l'alcool.

Dans un appareil d'hydrogénation sous pression, d'une capacité de 1 litre, on introduit : 212 gr. de benzoïne, 200 gr. d'alcool, et 10 gr. du catalyseur ci-dessus. On remplit l'appareil d'hydrogène sous 120 kgr., puis ou chauffe le tout. L'hydrogénation commence vers 120° sous 165 kgr. environ; on élève progressivement la température jusqu'à 180°, de façon à maintenir la pression au voisinage de 160 kgr. A ce moment 1 molécule environ d'hydrogène se trouve fixée. Le produit de la réaction est repris par 600 cm³ d'alcool et soumis à la cristallisation. On obtient, du premier jet, 175 gr. d'hydrobenzoïne pure, fusible à 134°, soit un R[t] de 82 0/0 du R[t] théorique en produit pur; si l'on tient compte de l'hydrobenzoïne impure restant dans les eaux-mères, le R[t] atteint facilement 90 0/0. Cette hydrogénation constitue le meilleur mode de préparation de l'hydrobenzoïne.

Cette hydrobenzoïne fournit une *bis-phényluréthane* $C^6H^5.CH(O.CO.NH.C^6H^5).CH(O.CO.NH.C^5H^5)-C^6H^5$, qui cristallise dans le chlorobenzène en petits prismes F. 232-233°, très peu solubles dans l'alcool (le mélange avec la diphénylurée fond à 220°).

Nous avons déterminé le diagramme thermique du système benzoïne-hydrobenzoïne utile à connaître pour suivre l'hydrogénation de la benzoïne.

Diagramme thermique du système benzoïne-hydrobenzoïne.

Composition moléculaire du mélange		
Benzoïne	Hydrobenzoïne	T de solidification commençante
10	0	132°
9	1	126
8	2	116
7	3	108,5
6	4	99
5	5	105
4	6	112
3	7	119
2	8	124,5
1	9	130
0	10	134

Si l'on trace le diagramme thermique, on voit que la benzoïne et l'hydrobenzoïne forment un mélange eutectique, fusible vers 99°, pour 4 mol. d'hydrobenzoïne et 6 mol. de benzoïne environ.

II. — La réduction de l'aldéhyde benzoïque en hydrobenzoïne au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, signalée par Zinin (3), a été utilisée par Danilow (4) pour la préparation de l'hydrobenzoïne. Ce procédé donne en effet facilement de l'hydrobenzoïne, mais avec un Rt moins élevé que l'hydrogénation catalytique de la benzoïne. De plus, il se forme, à côté de l'hydrobenzoïne, une substance $C^{14}H^{12}O$, non signalée par Danilow, et dont la présence augmente la difficulté de la purification de la totalité de l'hydrobenzoïne formée.

On mélange 127 gr. d'aldéhyde benzoïque avec 150 gr. d'alcool à 95°, on ajoute 60 gr. de zinc en feuilles minces, on porte la température vers 40°, puis on ajoute peu à peu 200 gr. d'acide chlorhydrique (à 33 0/0), mélangés de 100 gr. d'alcool: on règle l'arrivée d'acide de façon à maintenir la température entre 40 et 50°. Après dissolution du zinc on filtre chaud, et on recueille le filtrat dans 2 litres d'eau; il se sépare un produit pâteux, qui, repris par 120 cm³ de benzène, donne 35 gr. d'hydrobenzoïne sensiblement pure. La liqueur benzénique contient encore de l'hydrobenzoïne difficilement purifiable par cristallisation; par distillation dans le vide, nous avons recueilli, entre 220 et 250° sous 15 mm., une portion qui se solidifie lentement en une masse pâteuse d'hydrobenzoïne très impure, cette masse, essorée sur plaque poreuse, et soumise à des cristallisations répétées dans l'alcool, nous a donné une *substance* $C^{14}H^{12}O$, cristallisée en aiguilles F. à 85°.

Analyse. — Subst., 0gr,204; CO^2, 0gr,638; H^2O, 0gr,113. — Trouvé C 0/0, 85,3; H 0/0, 6,15. — Calculé pour $C^{14}H^{12}O$: C 0/0, 85,7; H 0/0, 6,13.

Cryoscopie dans le benzène. — Subst., 0gr,457 ; benzène, 30gr,31 ; $\Delta t = 0°,34$; P. M. trouvé : 217; calculé : 196.

Cette substance est différente des deux formes stéréoisomères de l'oxyde de diphényléthylène, fondant respectivement à 69° et à 42°, décrites par Rabe et Hallensleben (5).

N° 89. — La transformation des alcools polyatomiques en mono- et en polychlorhydrines au moyen du chlorure de thionyle; par MM. P. CARRÉ et P. MAUCLÈRE.

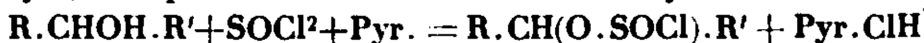
(16.6.1931.)

Darzens a montré (1) que la réaction du chlorure de thionyle (1 molécule) sur un alcool secondaire (1 molécule), en présence d'une base tertiaire (1 molécule de pyridine ou 1 molécule de diéthylaniline) constitue une excellente méthode de transformation des alcools secondaires en chlorures correspondants.

Lorsqu'on mélange 1 molécule d'alcool et 1 molécule de pyridine,

(3) ZININ, *Lieb. Ann.*, 1862, t. **123**, p. 125.
(4) DANILOW, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1927, t. **60**, p. 2393.
(5) RABE et HALLENSLEBEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1910, t. **43**, p. 884.
(1) DARZENS, *C. R.*, t. **152**, p. 1314, 1911.

puis que l'on ajoute, en refroidissant, 1 molécule de chlorure de thionyle, il se produit un chlorure d'acide alcoyl-sulfureux :



$$R.CHOH.R'+SOCl^2+Pyr. = R.CH(O.SOCl).R' + Pyr.ClH$$

lequel est facilement décomposé par la chaleur en gaz sulfureux et chlorure secondaire :



$$R.CH(OSOCl).R' = SO^2 + R.CHCl.R'$$

Nous avons essayé d'appliquer cette réaction à la chloruration progressive de quelques alcools polyatomiques : glycérine, mannite, mannide, hydrobenzoïne et cellulose. Les résultats obtenus montrent que les alcools polyatomiques peuvent être transformés successivement en mono- et en polychlorhydrines, à condition que le chlorure formé soit stable et que l'alcool polyatomique ne soit pas déshydraté par le chlorure de thionyle.

I. — La *glycérine* a été transformée successivement en mono-, di- et trichlorhydrine.

(*a*) Pour la transformation en monochlorhydrine, on mélange : 92 gr. de glycérine anhydre (1 molécule), avec 79 gr. de pyridine (1 molécule), et l'on ajoute peu à peu, en refroidissant 119 gr. de chlorure de thionyle (1 molécule). On chauffe ensuite vers 110-120° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux (3 à 4 heures). Le produit brut de la réaction contient alors un mélange équimoléculaire de monochlorhydrine de la glycérine et de chlorhydrate de pyridine, dont la séparation est assez difficile, ces deux substances étant solubles dans les mêmes solvants. Nous sommes arrivés à séparer par plusieurs distillations fractionnées, 55 gr. de monoeblorhydrine, soit un R^t voisin de 50 0/0 du R^t théorique. La monochlorhydrine ainsi obtenue est la monochlorhydrine α, car elle donne une *bis-phényluréthane* $CH^2(OCO.NH.C^6H^5).CH(OCO.NH.C^6H^5).CH^2Cl$, cristallisant dans l'alcool en petites aiguilles F. 126°.

Dosage de Cl. — Subst., $0^{gr},544$; ClAg, $0^{gr},227$. — Cl 0/0 : Trouvé, 10,3. — Calculé : 10,18.

Cette réaction ne peut être recommandée pour la préparation de la monochlorhydrine de la glycérine, en raison de la difficulté de séparation de cette monochlorhydrine et du chlorhydrate de pyridine.

(*b*) La transformation de la monochlorhydrine en dichlorhydrine se fait d'une manière analogue, en traitant 1 molécule de monochlorhydrine par 1 molécule de chlorure de thionyle, en présence de 1 molécule de pyridine. La séparation de la dichlorhydrine peu soluble dans l'eau est ici plus facile.

La réaction permet de passer directement de la glycérine à la dichlorhydrine; mais il est préférable, pour obtenir un bon R^t, d'effectuer la réaction en deux phases, sans qu'il soit nécessaire d'isoler la monochlorhydrine.

On ajoute, en refroidissant et en agitant, 60 gr. de chlorure de thionyle, à un mélange de 46 gr. de glycérine anhydre et $39^{gr},5$ de pyridine, puis on chauffe à 110-120° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux ; après refroidissement, on ajoute un produit

de la réaction, qui est un mélange de monochlorhydrine et de chlorhydrate de pyridine, 39gr,5 de pyridine, puis en refroidissant, 60 gr. de chlorure de thionyle; on chauffe de nouveau à 110-120°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux. La réaction terminée, on laisse refroidir, on reprend par l'eau; on sépare la dichlorhydrine, on extrait les eaux-mères par l'éther, on sèche sur sulfate de sodium anhydre, et on rectifie. On obtient 47 gr. de dichlorhydrine, soit un Rt de 73,5 0/0 du Rt théorique. Le Rt est seulement de 40 0/0 environ quand on traite directement la glycérine (1 mol.) par 2 mol. de chlorure de thionyle et 2 molécules de pyridine.

La dichlorhydrine obtenue est formée principalement de dichlorhydrine α.γ, identifiée par sa *phényluréthane* $CH^2Cl.CH(O.CO.NH.C^6H^5).CH^2Cl$, laquelle cristallise dans l'alcool en lamelles F. 73-74°.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,324; ClAg, 0gr,377. — Cl 0/0 : Trouvé : 28,77. — Calculé : 28,6.

Cette réaction fournit une préparation facile de la dichlorhydrine.

(*c*) La transformation de la dichlorhydrine en trichlorhydrine a déjà été réalisée par Darzens (*loc. cit*). La préparation de la trichlorhydrine peut se faire directement à partir de la glycérine.

On ajoute en refroidissant, 180 gr. de chlorure de thionyle (3 mol.) à un mélange de 46 gr. de glycérine anhydre (1 mol.) et 119 gr. de pyridine (3 mol.). On chauffe ensuite vers 110-120°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux, ce qui demande 2 h. à 2 h. 30. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on extrait par l'éther, on lave la solution éthérée avec une eau légèrement chlorhydrique pour bien éliminer la pyridine, on sèche la solution éthérée sur chlorure de calcium et on rectifie. On obtient ainsi 58 gr. de trichlorhydrine, distillant à 156-157° sous la pression ordinaire, soit un Rt de 78 0/0 du Rt théorique.

La réaction constitue donc une bonne méthode de préparation du trichloro 1.2.3-propane.

II. — La mannite n'a pu être transformée en chlorhydrine par l'action du chlorure de thionyle en présence de pyridine. Nous avons retiré du mélange complexe de la réaction une petite quantité du mannide $C^6H^{10}O^4$, décrit par P. Carré (2), ce qui indique une déshydratation de la mannite.

Par contre le mannide a pu être transformé successivement en monochlorhydrine et en dichlorhydrine. La réaction de chloruration doit ici être effectuée dans un diluant, comme le toluène, car avec les produits purs, la décomposition du chlorure alcoylsulfureux R.OSOCl, peut se produire avec emballement et décomposition du chlorure formé.

(*a*) Pour la transformation du mannide en monochlorhydrine, on mélange 36 gr. 5 de mannide (1 mol.), et 20 gr. de pyridine (1 mol.), puis on ajoute, en refroidissant et en agitant, une solution de 30 gr. de chlorure de thionyle dans 50 gr. de toluène sec. On chauffe ensuite à l'ébullition du toluène jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux (2 h. 30). Le produit brut est repris par l'alcool

(2) P. Carré, *C. R.*, t. 137, p. 519, 1903.

amylique, puis lavé avec très peu d'eau afin d'éliminer la majeure partie du chlorhydrate de pyridine. On sèche la solution amylique sur le sulfate de sodium anhydre et on rectifie. Après plusieurs rectifications, on obtient une huile incolore, soluble dans l'eau, distillant à 128-130° sous 17 millimètres, qui est la *monochlorhydrine du mannide* CH^2-CHCl-CH-CH-CHOH-CH^2.



Dosage de Cl. — Matière, 0gr,528; ClAg, 0gr,463. — Cl 0/0 : Trouvé, 21,6. — Calculé, 21,5.

Ce composé donne une *phényluréthane* C^6H^5.NH.CO.O$C^6H^8O^2$Cl, cristallisant dans l'alcool en paillettes blanches, F. 163°.

Dosage de Cl. — Matière, 0gr,612; ClAg, 0gr,311. — Cl 0/0 : Trouvé, 12,56 0/0, — Calculé, 12,5 0/0.

(*b*) La monochlorhydrine du mannide peut être transformée en dichlorhydrine par l'action d'une mol. de chlorure de thionyle en présence d'une molécule de pyridine. Il est plus simple de partir du mannide et de le transformer directement en dichlorhydrine de la façon suivante :

36gr,5 de mannide (1 mol.) et 40 gr. de pyridine (2 mol.), sont additionnés, en refroidissant et en agitant, de 60 gr. de chlorure de thionyle dilués avec 60 gr. de toluène. On chauffe vers 110°, en surveillant la réaction qui peut s'emballer; après 1 heure environ le dégagement de gaz sulfureux est terminé; on reprend par l'eau qui laisse la dichlorhydrine insoluble, on purifie par cristallisation dans l'alcool; on obtient des aiguilles blanches, F. 67°, de *dichlorhydrine du mannide* CH^2-CHCl-CH-CH-CHCl-CH^2.



Dosage de Cl. — Matière, 0gr,327; ClAg, 0gr,511. — Cl 0/0 : Trouvé, 38,53. — Calculé, 38,8.

III. — La réaction du chlorure de thionyle sur l'hydrobenzoïne a déjà été étudiée par Kitasato et Sone (3). Ces auteurs, en traitant 1 molécule d'hydrobenzoïne par 2 molécules de chlorure de thionyle et 4 molécules de pyridine, ont obtenu le sulfite C^6H^5.CH—CH-C^6H^5



O.SO.O ; dans d'autres conditions qu'ils ne précisent pas, ils ont transformé l'hydrobenzoïne en chlorure de stilbène. Il paraît leur avoir échappé que la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools est tout à fait différente suivant les proportions relatives de chlorure de thionyle et de pyridine. Lorsqu'on emploie un excès de pyridine par rapport aux proportions équimoléculaires de chlorure de thionyle et d'alcool, il peut se former du sulfite neutre, qui devient souvent le seul produit de la réaction quand l'excès de pyridine est suffisant. Le chlorure d'acide alcoylsulfureux R.O.SOCl, qui se forme avec des proportions équimoléculaires d'alcool, de pyridine et de chlorure de thionyle, peut en pré-

(3) Kitasato et Sone, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. 64, p. 1142, 1931.

sence d'un excès de pyridine, réagir sur une autre molécule d'alcool avec production de sulfite neutre et de chlorhydrate de pyridine.

(*a*) Divers essais de monochlornration de l'hydrobenzoïne ne nous ont pas permis d'isoler la monochlorbydrine $C^6H^5.CHOH.CHCl.C^6H^5$, à l'état de pureté.

Les réactions ont été effectuées sur une solution d'hydrobenzoïne dans le toluène ou dans le chlorobenzène. 21gr,5 d'hydrobenzoïne (1 mol.) sont dissous dans 280 gr. de chlorobenzène; on ajoute 8 gr. de pyridine (1 mol.) puis, en agitant et en refroidissant, 12 gr. de chlorure de thionyle (1 mol.) dilué avec 20 gr. de chlorobenzène. On chauffe ensuite à 110-115° pendant 1 h. 30 à 2 heures; en même temps que le gaz sulfureux, il se dégage une quantité notable d'acide chlorhydrique, ce qui montre que la chlorhydrine formée est en partie décomposée. Ensuite on lave à l'eau pour enlever le chlorhydrate de pyridine, on sèche et on distille le chlorobenzène dans le vide; il reste une huile visqueuse qui, reprise par l'alcool, laisse cristalliser une substance en prismes, F. 130°, de formule $C^{28}H^{24}O$.

Analyse — Subst., 0gr,3022; CO^2, 0gr,9935; H^2O, 0gr,176. — Trouvé : C 0/0, 89,6; H, 6,47. — Calculé : C, 89,36; H, 6,38.

La solution alcoolique restante est évaporée et le résidu est soumis à la distillation fractionnée dans le vide; la portion principale, qui distille vers 144-145°, sous 1 millimètre, contient toujours beaucoup moins de chlore que la monochlorbydrine de l'hydrobenzoïne; il nous a été impossible d'isoler celle-ci à l'état de pureté.

(*b*) La transformation de l'hydrobenzoïne en dichlorure de stilbène, F. 190°, s'effectue facilement : 5gr,5 d'hybrobenzoïne (1 mol.) sont dissous dans 70 gr. de chlorobenzène, on ajoute 4 gr. de pyridine (1 mol.), puis en refroidissant, 6 gr. de chlorure de thionyle (2 mol.) dissous dans 10 gr. de chlorobenzène. On chauffe 1 heure vers 115°, on laisse refroidir, on lave à l'eau, on distille le chlorobenzène dans le vide, et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool.

IV. — La réaction du chlorure de thionyle sur la cellulose (coton), en présence de pyridine. effectuée dans des conditions très variées, ne nous a jamais permis d'introduire plus d'un atome de chlore par $C^6H^{10}O^5$. La proportion du chlore introduit ne diffère pas très sensiblement selon que l'on emploie, 1, 2 ou 3 molécules de chlorure de thionyle, et 1, 2 ou 3 molécules de pyridine, par $C^6H^{10}O^5$. Si la réaction est effectuée avec la pyridine et le chlorure de thionyle, sans diluant, la cellulose se trouve en grande partie détruite; afin d'éviter cette destruction nous avons effectué les réactions dans le toluène. Voici les résultats obtenus avec 2 et 3 molécules de chlorure de thionyle.

5 gr. de coton, bien sec, sont immergés dans 120 gr. de toluène additionné de 4gr,9 de pyridine (2 mol. pour $C^6H^{10}O^5$); on y ajoute, en agitant, une solution de 7gr,4 de chlorure de thionyle (2 mol.) dans 50 gr. de toluène. Le mélange se fait sans échauffement

notable. On chauffe ensuite, à l'ébullition du toluène, durant 7 heures; il se dégage du gaz sulfureux, accompagné d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on enlève le toluène, on lave à l'eau jusqu'à disparition du chlore dans les eaux de lavage; le produit restant, qui a gardé l'aspect fibreux d'une cellulose courte, a pris une teinte gris foncé; il contient 12,4 0/0 de Cl, calculé pour $C^6H^9O^4Cl$, 19,66 0/0.

5 gr. de coton, traités comme précédemment dans le toluène. par 11 gr. de chlorure de thionyle (3 mol. par $C^6H^{10}O^5$), en présence de 7gr,3 de pyridine (3 mol.) ont donné un produit contenant 16,5 0/0 de chlore.

Si l'on traite de nouveau par le chlorure de thionyle et la pyridine les produits chlorés précédents on obtient une substance contenant 19,4 0/0 de chlore. Le produit chloré formé est insoluble dans l'acétate de butyle; car l'extraction par l'acétate de butyle, de 20 gr. de cellulose soumis à la réaction de chloruration, et contenant 16,5 0/0 de chlore, n'a dissous que 0gr,295 d'une matière contenant seulement 0,48 0/0 de chlore.

L'augmentation de la durée de contact, à froid, du chlorure de thionyle et de la pyridine avec la cellulose, dans le toluène, avant le chauffage à l'ébullition, n'accroît pas la proportion de chlore introduit, mais conduit plutôt à des produits moins riches en chlore.

Si l'on traite, comme le coton, par le chlorure de thionyle en présence de pyridine, la cellulose (?) très divisée régénérée de sa solution cuproammonique, on obtient des produits contenant beaucoup moins de chlore que les précédents, en moyenne 3 0/0 de Cl; la cellulose paraît alors en grande partie détruite et donne des substances presque noires.

N° 90. — Sur le camphocarbonate d'argent. Organosols chimiques d'argent; par M. PICON.

(20.6.1931.)

Le camphocarbonate d'argent a déjà été préparé par Baubigny en 1870 (1). Cet auteur n'indiqua qu'une seule propriété de ce corps, sa faible solubilité dans l'eau; ce sel s'obtient facilement par double décomposition entre des solutions aqueuses de camphocarbonate de sodium et d'azotate d'argent. Le précipité obtenu est blanc, nettement cristallisé en prismes très allongés. Humide, il s'altère et devient noir par réduction. Il faut donc le préparer assez rapidement. Ce corps est facile à priver par lavage de toutes traces d'azotate. Après dessiccation dans un vide voisin de 1 mm. de mercure, en présence d'anhydride phosphorique, il fournit une poudre blanche mais légèrement colorée en jaune rosé en certains endroits, principalement en surface. On observe, vers la fin de cette dessiccation, que le produit augmente très légèrement de

(1) BAUBIGNY, *Annales de Chimie*, 1870 [4], t. 19 p. 221.

poids, quelques dix millièmes. Ceci semble indiquer une oxydation légère par l'air. Le rendement est de 82 0/0.

La teneur en argent est de 35,69 et 35,48 0/0 (théorie pour $C^{11}H^{15}O^{3}Ag$: 35,64 0/0) et en acide de 64,50 et 64,92 (théorie : 64,68 0/0).

Ce composé est légèrement soluble dans l'eau. Il est insoluble dans l'éther, l'éther acétique, le pétrole et l'éther de pétrole. Dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'acétone, il ne se dissout qu'en très petite quantité, de 1 à 2 gr. par litre. Le tétrachlorure de carbone en dissout moins de 10 gr.

Dans le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone il est très soluble mais il fournit avec ces dissolvants des solutions instables. Ce sel, à l'état solide, se conserve très longtemps, mais se transforme en effet rapidement lorsqu'il est dissous. Dans le cas du benzène, avec une solution primitivement concentrée et jaune on obtient en quelques heures, une cristallisation presque complète qui conduit à un nouveau sel représentant la forme stable, insoluble dans le benzène (2); la solution chloroformique ne cristallise que très imparfaitement; enfin, la solution dans le sulfure de carbone noircit assez rapidement et devient inutilisable.

L'instabilité de ces solutions ne nous a pas permis d'effectuer des déterminations rigoureuses, de durées suffisantes, pour la solubilité. Nous donnons donc seulement des chiffres approchés pour la température de 20°, soit, avec le benzène, 50 gr. de sel par litre et avec le chloroforme, 225 gr.; dans le cas du sulfure de carbone, la solution n'est pas encore saturée pour 500 gr. de sel par litre, et elle est sirupeuse.

Sel stable. — Le produit stable, cristallisé dans le benzène, est en prismes mal définis et à peine coloré en jaune. Si on le soumet à l'action du vide de la pompe à vapeur de mercure de Weiss en présence d'anhydride phosphorique et de charbon actif desséché à 400°, il conserve, même après 8 jours lorsqu'il est à poids constant, environ 5,5 0/0 de dissolvant et ne contient plus que 33,81 et 33,84 0/0 d'argent avec 60,45 et 61,11 0/0 d'acide camphocarbonique. Le benzène ne peut également être enlevé dans le vide de de la trompe à mercure, même si l'on adjoint à ce vide un condenseur rempli de charbon actif et refroidi dans l'air liquide pendant 8 heures environ. Nous avons effectué avec ce corps des analyses par combustion qui indiquent très nettement qu'en dehors de 94,5 de camphocarbonate d'argent, il contient 5 0/0 de benzène.

(2) Le benzène maintient toujours en solution une très petite quantité de camphocarbonate d'argent bien que le sel cristallisé soit presqu'insoluble; 3,5 0/0 du sel primitif reste dissous et donne après évaporation une gelée très nettement colorée en jaune contenant une proportion nette d'argent sous forme de colloïde métallique. Les solutions benzéniques du sel primitif sont vides à l'ultramicroscope; évaporées très rapidement avant la cristallisation dn sel stable, elles fournissent un résidu vitreux amorphe contenant toujours au moins 5 0/0 de benzène. Ce produit vitreux est instable, même à l'état solide, il donne très lentement le produit stable insoluble dans le benzène.

Le sel stable est insoluble dans l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le pétrole, l'éther de pétrole et l'huile; dans les alcools méthylique et éthyliqne, le benzène, le tétrachlorure et le sulfure de carbone la solubilité est faible et inférieure à 1 0/0. Dans le chloroforme ce composé est nettement solubie, à 14° la concentration atteint 54^{gr},35 par litre. Dans le chloroforme bouillant la solubilité est très importante, mais dans le benzène à l'ébullition elle est à peu près nulle.

En dissolvant ce sel à chaud dans le chloroforme puis en éliminant ce liquide par distillation l'on obtient un résidu pulvérulent amorphe, coloré en jaune qu'on ne peut priver totalement de dissolvant par action du vide de la pompe à vapeur de mercure en présence de charbon actif. Le sel contient 33,23 et 33,68 0/0 d'argent pour 62,50 et 62,2 0/0 d'acide camphocarbonique. Il reste donc environ 4 0/0 de chloroforme (3).

Ce nouveau produit est devenu beaucoup plus soluble dans les dissolvants organiques et en particulier dans le benzène et le sulfure de carbone. Il a repris les caractères du sel instable. Toutefois, il n'est pas pur, mais constitué par un mélange; il contient, nous l'avons vu, environ 4 0/0 de chloroforme; en outre, une certaine partie de ce camphocarbonate d'argent a été réduite et a fourni, comme dans le cas du sel instable, de l'argent colloïdal qui le colore.

Si les diverses opérations mentionnées ci-dessus pour la préparation du sel ont été effectuées dans le minimum de temps et avec le minimum de chaleur, l'on obtient un composé à peine coloré en jaune. Ce corps est insoluble dans l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le pétrole, l'éther de pétrole et l'huile. La solubilité est également presque nulle avec les alcools méthylique et éthylique; mais dans le benzène, elle est de 125 gr. par litre (122 à 127 gr. pour 3 échantillons différents); pour le chloroforme de 120 gr. et avec le sulfure de carbone l'on obtient des solutions sirupeuses encore non saturées pour la concentration de 500 gr. par litre.

La solution benzénique n'est pas stable; elle cristallise lentement et la solution sulfocarbonique rougit puis noircit après quelques heures. Les solubilités indiquées ci-dessus sont donc seulement approchées. Il est à remarquer que le traitement par le chloroforme qui laisse une petite quantité de dissolvant dans le sel a très nettement augmenté la solubilité dans le benzène, même par rapport au sel instable primitif, mais que la solubilité dans le chloroforme a, par contre, diminué.

L'évaporation de la solution benzénique récente fournit une sorte de gelée colorée en jaune clair.

Le nouveau sel instable obtenu avec le chloroforme possède donc des propriétés très voisines du sel instable primitif préparé par double décomposition.

(3) Le dosage du chloroforme a été effectué au moyen de la méthode indiquée par Lormand (*J. Ph. Chim.*, 1929 [8], t. 9, p. 151), utilisant du nitrate d'argent, de la potasse et de l'ammoniaque en solution aqueuse. L'on trouve comme proportion de chlore 3,6 et 4,1 0/0, soit en chloroforme, 4,03 et 4,6 0/0.

La solubilité dans les liquides organiques est beaucoup plus forte si les corps préparés sont nettement colorés par la présence d'argent colloïdal: nous avons obtenu les résultats numériques suivants avec un sel très fortement teinté en brun : 53 gr. par litre dans l'alcool éthylique, 272 gr. avec l'alcool méthylique, 305 gr. pour l'éther, 153gr,5 dans l'acétone, 230 gr. avec l'acétate d'éthyle, 82 gr. pour l'éther de pétrole, 225 gr. dans le pétrole, 22gr,50 avec l'huile et enfin des solutions sirupeuses en toutes proportions avec le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone (ce dernier dissolvant donne assez rapidement un précipité noir). Mais il ne s'agit alors que d'un mélange dans lequel les propriétés de solubilité paraissent directement liées à la présence d'une quantité plus ou moins grande de colloïde.

Organosol d'argent. Préparation. — Il existe un procédé pour augmenter la quantité d'argent colloïdal dans le sel c'est de le soumettre en solution chloroformique ou benzénique à l'action d'un courant d'hydrogène. La transformation est lente et exige toujours plusieurs heures, même pour quelques grammes de sel ; en outre, elle ne s'effectue que très imparfaitement avec de l'hydrogène pur obtenu dans un appareil de Kipp avec du zinc pur distillé et de l'acide sulfurique pur Poulenc.

La proportion d'argent à l'état de colloïde métallique et en solution benzénique ne dépasse jamais 33 0/0 de la quantité totale de métal existant dans le camphocarbonate. Cependant, après évaporation dans le vide, a froid, l'on obtient un résidu sec qui contient 40 0/0 et même 43 0/0 de l'argent à l'état colloïdal. On effectue facilement ce dosage en traitant le produit par de l'ammoniaque ou de l'acide azotique dilués à 1/10. Ces deux réactifs dissolvent tous deux l'argent existant à l'état de sel mais précipitent le métal qui se trouve sous forme colloïdale. Après filtration, on lave et calcine l'argent insoluble.

Certaines impuretés pouvant être contenues dans l'hydrogène fournissent rapidement une solution plus riche en colloïde et très colorée (4). Ainsi, avec de l'hydrogène impur préparé, en particulier, avec de l'acide sulfurique contenant de l'anhydride sulfureux et de l'arsenic on peut transformer sensiblement la totalité du métal en combinaison colloïdale dans le benzène.

Un autre procédé consiste à utiliser de l'hydrogène pur, mais à employer comme camphocarbonate d'argent le sel provenant de l'évaporation d'une solution sulfocarbonique. Environ 5 0/0 de ce dernier dissolvant ne peut être éliminé et cette impureté soufrée permet alors de transformer à l'état colloïdal plus de 90 0/0 du métal.

Cependant, il faut mentionner que, même sans hydrogène, après plusieurs traitements du sel neutre à l'air par le chloroforme et le benzène, donc sans impuretés soufrées, on obtient un produit pou-

(4) Nous pouvons rapprocher de ces résultats ceux d'Erlach et Pauli (*Kolloid Zeitschrift*, 1924, t. 34, p. 213). Ces auteurs ont montré que la formation des hydrosols d'argent par réduction au moyen de l'hydrogène ne s'effectuait pas avec un gaz pur et que la présence d'impuretés contenant en particulier du soufre était nécessaire.

vant contenir jusqu'à 11 0/0 d'argent à l'état de colloïde métallique soit 33 0/0 de la quantité total du métal.

Ces diverses expériences permettent d'émettre l'hypothèse que la substance colloïdale qui se forme n'est pas, eu réalité, de l'argent à l'état métallique mais une combinaison riche en métal contenant toujours une petite quantité d'oxygène ou de soufre.

La lixation d'oxygène paraît d'autant plus certaine que nous avons déjà relaté dans cette note que, pendant sa dessiccation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, le sel neutre se colore toujours faiblement et finit par prendre du poids. Il ne peut alors fixer que de l'oxygène.

Propriétés. — Ce corps colloïdal en réalité impur et contenant 60 0/0 de sel neutre se présente sous l'aspect de paillettes brun rouge possédant parfois l'éclat vert mordoré de certains hydrosols d'argent. Il se dissout très facilement dans tous les dissolvants organiques usuels, fournissant avec quelques gouttes de ces liquides des solutions sirupeuses extrêmement concentrées qui s'effectuent le plus rapidement en utilisant le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone.

Nous n'avons pu étudier qu'un petit nombre des propriétés physiques de ces solutions colloïdales, puisqu'elles contiennent encore du sel non transformé qu'il nous a été impossible d'éliminer.

Nous avons pu cependant constater avec l'ultramicroscope que les particules possèdent le mouvement brownien (5). Nous avons également observé que le charbon actif pulvérisé adsorbe complètement la partie colloïdale en même temps du reste qu'une partie du sel neutre.

Par contre, nous n'avons pu réussir aucune expérience de dialyse ou d'ultrafiltration.

Dans ce but, nous avons utilisé des membranes diverses, collodion ordinaire, parchemin plus ou moins sulfurisé, collodion huileux, collodion dénitré. Avec les premières membranes le benzène ne filtre et ne dialyse pas ; avec les autres on peut réaliser le passage du dissolvant si la dose d'huile est suffisante ou si la dénitrification par le sulfhydrate d'ammonium est assez poussée; mais aussitôt qu'une membrane laisse filtrer le benzène, le colloïde passe également.

Ces divers essais nous ont montré l'impossibilité actuelle d'effectuer une purification de notre colloïde et, par suite, de déterminer différentes propriétés physiques telles que la viscosité, la conductibilité, la charge électrique et la pression osmotique.

A l'état sec, ce colloïde se conserve parfaitement, mais en solution dans les divers liquides organiques il s'altère lentement et fournit, après quelques jours un précipité d'argent métallique d'abord léger sous forme de miroir qui s'accentue jusqu'à ce que la solution ne soit plus qu'assez faiblement colorée.

(5) Le sel neutre et l'acide camphocarbonique, tous deux pris en solution benzénique sont vides à l'ultramicroscope. On ne peut donc attribuer à l'un ou à l'autre de ces corps le rôle de colloïde protecteur dans l'organosol que nous préparons.

Au point de vue chimique nous signalerons que ce corps se conduit nettement comme un colloïde métallique. L'ammoniaque, les acides azotique et sulfurique dilués à 10 0/0 le précipitent alors que le sel neutre se dissout sous les mêmes influences. L'action de ces réactifs permet de faire un dosage du métal à l'état colloïdal.

Par contre, la soude, la potasse, l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammonium fournissent des précipités noirs aussi bien avec le colloïde qu'avec le sel neutre. De même, les précipités sont blanc jaunâtre avec les deux corps en ajoutant une solution benzénique de brome ou d'iode. La solution éthérée de chlorure mercurique fournit un précipité blanc.

Cependant l'acide chlorhydrique dilué, les solutions éthérées de nitrate d'uranyle et de nitrate de cuivre donnent des précipités noirs dans lesquels l'argent colloïdal précipité est mêlé aux précipités blancs ou jaunâtres que le sel neutre fournit avec les mêmes réactifs.

L'eau oxygénée ajoutée à une solution benzénique du colloïde ne se décompose pas rapidement. Cependant le liquide se décolore presque totalement en quelques heures; il y a oxydation du colloïde et le sel neutre se forme à nouveau.

Enfin, signalons l'action négative des corps réducteurs tels que le formol ou l'aldéhyde benzoïque, des rayons X durs et de la chaleur à l'ébullition soit sur les solutions du sel neutre soit sur celles du colloïde.

En définitive, l'ultramicroscope et les actions des acides minéraux dilués ou de l'ammoniaque montrent nettement qu'il s'agit d'un colloïde métallique.

Nous avons aussi voulu déterminer si la formation d'un colloïde par action d'un courant d'hydrogène sur la solution d'un sel d'argent était un phénomène général.

Wöhler, en 1839, a le premier montré que cette action se produisait avec les solutions aqueuses de nitrate d'argent.

En réalité, nous n'avons pu préparer de sels d'argent nettement solubles dans les dissolvants organiques usuels. La plupart des acides donnant des sels de bismuth solubles dans l'huile fournissent des sels d'argent insolubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone et le benzène. Nous citerons ainsi l'hexahydrobenzoate, l'oxyhexahydrophényléthanoate, le xanthogénate, le ricinoléate; seul, l'abiétate fournit une solution extrêmement diluée que l'hydrogène ne transforme pas en colloïde.

En opérant avec une solution de nitrate d'argent dans l'alcool méthylique nous avons pu constater que l'hydrogène réduit ce sel mais fournit le métal sans passer par l'état colloïdal.

Par contre, le cacodylate d'argent préparé par la méthode indiquée récemment par Zappi et Manini (6) est très soluble dans l'alcool méthylique et l'hydrogène transforme assez rapidement la solution en un liquide où le métal existe à l'état colloïdal dans une proportion dépassant 95 0/0. Le même sel neutre est, par contre, sensiblement insoluble dans les autres dissolvants organiques;

(6) Zappi et Manini, *Bull. Soc. Chim.* 1929 [4], t. 45, p. 154.

il ne permet donc que l'obtention de l'organosol en milieu méthylique.

En résumé, nous avons préparé un camphocarbonate neutre d'argent à l'état cristallisé et constaté qu'il retient avec la plus grande énergie les dissolvants organiques, tels que le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone. L'on ne peut ultérieurement extraire totalement ces dissolvants, même par le vide de la pompe à vapeur de mercure et en présence de charbon actif.

Le sel existe sous deux états, l'un stable obtenu par cristallisation dans le benzène et divers dissolvants organiques, l'autre instable, formé par cristallisation dans l'eau ou le chloroforme, et, contrairement à la première modification du sel, facilement soluble dans le benzène et le sulfure de carbone.

Sous l'action des dissolvants organiques, en particulier le chloroforme et le mieux en présence d'hydrogène, le produit se transforme et donne partiellement naissance à de l'argent colloïdal sous forme d'un organosoi facilement soluble dans les divers dissolvants organiques.

Cette substance, d'après les différentes expériences effectuées, paraît constituée par un colloïde métallique formé d'argent extrêmement divisé et faiblement oxydé.

Le cacodylate d'argent fournit également un orgauosol en milieu méthylique.

N° 91. — Condensation d'acides éthyléniques et de noyaux benzéniques; par E. FOURNEAU, P. M. BARANGER.

(25.6.1931.)

Ce travail a été fait dans le but d'étudier, sur la lèpre murine, l'action thérapeutique des éthers des acides phényl-undécylique, phényl-dihydro-hydnocarpique, méthoxy-phényl-undécylique, méthoxy-phényl-dihydro-hydnocarpique (1). Les essais thérapeutiques ont été effectués par le Dr J. Markianos (2) : ils sont négatifs.

La réaction utilisée est bien connue ; elle consiste à condenser une substance possédant une liaison éthylénique avec un noyau benzénique en présence de Cl^3Al. Cette réaction a été utilisée par Eykmann (3) pour préparer des acides aromatiques substitués en vue de les soumettre à des mesures réfractométriques et d'étudier leur constitution (ramification de la chaîne), par Ben H. Nicolet et Clara M. de Milt (4) pour préparer l'acide phényl stéarique, par

(1) Ces essais complètent les beaux travaux de R. Adams et de ses collaborateurs sur de nombreux acides aromatiques substitués (à noyau benzinique ou penténique) et sur leur action bactéricide, in vitro, sur le bacille de la lèpre.

(2) J. Markianos, *Bull. Soc. Path. Ex.*, XXIII, 1930, t. 3 p. 269.

(3) Eykmann, *Chem. Week*, t. 4, p. 727; t. 5, p. 655.

(4) Ben H. Nicolet, Clara M. de Milt, *Am. Chem. Soc.*, 1927, p. 1103.

T. M. Berry et E. Emmet Reid (5), E. L. Clin, E. Emmet Reid (6) pour fixer des carbures éthyléniques sur le benzène.

Le fixation du noyau benzénique peut s'effectuer sur l'un ou l'autre des carbones éthyléniques. L'expérience montre en effet qu'on obtient toujours un mélange d'isomères et même qu'il peut se produire un glissement de la double liaison, ce qui augmente le nombre des isomères.

Dans le cas de l'acide undécylénique nous avons étudié plus spécialement cette isomérie des produits de condensation.

Nous sommes partis d'acide undécylénique très pur F. = 24,5° et de son éther éthylique. Nous avons réussi à séparer deux phényl-undécylates d'éthyle : Eb = 100° (13 mm.); Eb = 205° (15 mm.), ce dernier passant à point fixe, après plusieurs distillations.

Les acides correspondants ont été également obtenus, soit par saponification des éthers éthyliques, soit par condensation directe de l'acide undécylénique sur le benzène.

Nous avons supposé que ces deux isomères étaient les deux variétés ω et ω-1 phényl-undécylique. Nous avons en effet préparé le phényl undécylate d'éthyle par action de l'ω-bromoundécylate d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Le produit obtenu est un mélange d'au moins deux isomères, passant aux températures : Eb = 198° (19 mm.); Eb = 208° (19 mm.), ce qui correspond aux points d'ébullition ci-dessus indiqués. Nous avons fait, à propos de la réaction employée, les observations générales suivantes :

Le rendement est autant plus grand que la double liaison est plus éloignée du carboxyle.

Pour un même acide le rendement est plus grand si la fonction acide est éthérifiée.

Le rendement en dérivé monosubstitué est plus grand si la position para est occupée (85 0/0 avec l'anisol, 50 0/0 avec le benzène, dans le cas de l'acide undécylénique).

Cette dernière remarque nous a amené à étudier spécialement les dérivés disnbstitués et la préparation des diacides aromatiques substitués dissymétriques ou non, mono éthérifiés ou non.

L'intérêt de tels corps découle des travaux de L. Ruzicka (7) sur les acides polyméthyléniques dicarboniques, sur leur cyclisation en cétones ou en lactones.

Les importantes applications des monoéthers des diacides sont signalées d'autre part par E. Fourneau et S. Sabetay (8). Nous donnons une méthode de préparation de ces monoéthers et des diacides correspondants.

Ces diacides à longue chaîne comprenant un noyau benzénique il était intéressant de les soumettre à des essais analogues à ceux qui ont été fait, sur les diacides polyméthyléniques et qui ont conduit, notamment, à la synthèse de la muscone.

(5) T. M. Berry, E. Emmet Reid, *Am. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 3142.
(6) E. L. Clin, E. Emmet Reid, *Am. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 3150.
(7) L. Ruzicka, conférence, *Bull.* (4), 1928, t. **43**, p. 1145.
(8) E. Fourneau, S. Sabetay, *Bull.* (4), 1929, t. **45**, p. 834.

C'est ainsi que l'acide phényl-diméthylène-décaméthylène dicarbonique 1-4 a été cyclisé par distillation de son sel de thorium. Nous avons obtenu un mélange de cyclanones non odorantes. Les semicarbazones de ces cétones ont été fractionnées par cristallisations, ce qui a permis d'isoler les semi-carbazones des cétones :



Nous avons cherché à préparer des acides alcools correspondants aux diacides, en vue de passer si possible aux lactones. A cet effet, divers essais de condensation d'alcool benzylique et d'acide undécylénique, d'alcool benzylique et d'éther undécylénique, d'alcool undécylénique et d'acide phényl acétique, en présence de Cl^3Al ou de SO^4H^2 dans diverses conditions de température, de dilution, de concentration, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Ils ne seront pas rapportés.

Ces insuccès sont dus à la présence simultanée d'une fonction acide et d'une fonction alcool s'éthérifiant l'une l'autre.

Pour supprimer ces inconvénients, nous avons opéré, non sur l'acide phényl-acétique, mais sur le cyanure de benzyle. Nous avons ainsi obtenu très facilement le corps :



par action de l'acétate d'undécényle sur le cyanure de benzyle et :



par action de l'acide undécylénique sur le cyanure de benzyle.

L'alcool undécylénique donne avec un mauvais rendement :



Ces nitriles sont rigoureusement insaponifiables par les moyens usuels, ainsi que par la potasse benzylique (20 0/0) (9) :

Le corps : $C^6H^4<^{(CH^2)^{10}CO^2H}_{CH^2CN}$ a été examiné spectrographiquement aux rayons X.

Partie expérimentale.

Ethers ω et ω.1-phényl undécyliques (10).

1° Condensation directe d'undécylénate d'éthyle et de benzène :

Undécylénate d'éthyle.........	35 gr.	(0,25 mol.)
Benzène anhydre...............	200	(10 mol.)
Cl^3Al pulvérisé................	35	(0,25 mol.)

(9) S. Sabetay, *Bull.* (4), 1930, t. **47**, p. 114.

(10) Ce travail a été commencé en collaboration avec M. A. Girard. Nous le remercions d'avoir bien voulu nous permettre de le continuer et laisser les produits préparés par lui.

Verser le chlorure d'aluminum dans le benzène. Ajouter peu à peu en agitant l'éther undécylénique, en maintenant la température au-dessous de 35°. La réaction est terminée lorsque une prise d'essai d'un centimètre cube, étendue d'eau, ne décolore pas sensiblement l'eau de brome. Décomposer par la glace, laver à l'eau chlorhydrique, sécher la couche benzénique sur du chlorure de calcium, chasser le benzène. On obtient 70 gr. de produit qui, soumis à la distillation sous 14 mm., donne 15 gr. entre 170° et 190°, 40 gr. entre 190° et 207°. Un deuxième fractionnement sous $1^{mm},7$, de la portion principale, donne deux portions aux environs de 156° et 176°. Ces dernières refractionnées sous 15 mm. donnent finalement une portion passant à point fixe : sous 205°, et une portion entre 190° et 200°; elles correspondent très probablement à l'ω et à l'ω.1-phényl-undécylate d'éthyle, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante :

Rendement total en éther phényl-undécylique 50-60 0/0.

2° Condensation de ω-bromo-undécylate d'éthyle et du benzène.

Cet éther est préparé à partir de l'acide ω-bromo-undécylique (F = 50-51°) obtenu suivant les indications de Perkins et Cruz (11).

Ether ω-bromo undécylique	30 gr.	(0,1 mol.)
Benzène anhydre	80	(1 mol.)
Cl^3Al	15	(0,1 mol.)

On effectue la réaction de Friedel et Crafts, comme dans le cas ordinaire; on la complète au bain-marie. La distillation finale effectuée sous 19 m/m donne deux portions principales correspondant à deux paliers situés aux températures de 190 et 208°.

(Cf. la préparation directe des éthers ω et ω.1-phényl-undécyliqnes).

Acides ω et ω.1-phényl-undécyliques.

1° *Saponification des éthers phényl-undécyliques :*

Phényl undécylate	10 gr.
Alcool éthylique	5
Lessive de soude	5

Chauffer à reflux pendant une heure. On obtient l'acide ω-phényl undécylique : Eb. = 225° (16 mm.) et l'acide ω-phényl-undécylique : Eb. = 198° (15 mm.) environ :

Amides : F = 57° (acide ω-phénylundécylique) après 4 cristallisations dans l'alcool aqueux et l'éther.
— : F = 79° (acide ω-*l*-phénylundécylique) après 6 recristallisations dans l'alcool aqueux et l'éther.

2° *Condensation directe de l'acide undécylénique sur le benzène.*

Acide undécylénique ...	142 gr.	(0,75 mol)	dissous dans 100 cm³
Benzène	600	—	de benzène.
Cl^3Al	105	—	

(11) PERKINS et CRUZ, *Am. Chem. Soc.*, 1927, p. 1072.

Le chlorure d'aluminium est versé dans le benzène, et dans le mélange, on laisse tomber goutte à goutte la solution benzénique d'acide undécylénique en agitant. On observe un dégagement de ClH résultant de la salification de l'acide undécylénique par l'aluminium. Après le traitement habituel on recueille 119 gr. de produit entre 190° et 230° passant sous 15 mm. Rendement brut : 58 0/0.

Une deuxième rectification donne deux portions principales sous 12 m/m, l'une entre 185 et 210°, contenant l'acide ω-phényl-undécylique, l'autre, la plus importante, aux environs de 220°, constitiuée par l'acide ω-1-phényl-undécylique (obtenu précédemment par saponification de son éther éthylique avec un point d'ébullition de 225° (16 mm.).

D'une portion d'acide ω-phényl-undécylique on a pu retirer après un séjour prolongé à — 10° des cristaux F = 19-20°.

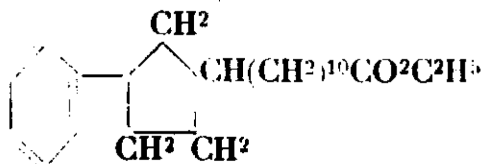
Ether hydnocarpique. — L'huile utilisée comme source d'éther hydnocarpique provenait d'Hydnocarpus Wightiana :

Huile d'hydnocarpus.....................	150 gr.
Alcool éthylique..........................	400
ClH gazeux................................	27

Faire bouillir à reflux pendant 3 heures, étendre d'eau, extraire à l'éther, laver à l'eau salée, sécher l'extrait éthéré, chasser l'éther et rectifier, on obtient sous 13 mm. trois portions :

a) 203-206°, *b*) 210-213°, *c*) 218-221°.

Des deux dernières portions on retire par un deuxième fractionnement les portions principales passant à : Eb. = 214° (13 mm.) et : Eb. = 223° (13 mm.). La portion passant sous 214° est considérée comme de l'éther hydnocarpique pratiquement pur : Δ = 42° (Théorique : 62°) :



Phényl-dihydro-hydnocarpate d'éthyle.

Hydnocarpate d'éthyle	70 gr.	(0,25 mol.)
Benzène anhydre..............	300	
Cl^3Al.........................	40	(0,25 mol.)

Verser l'hydnocarpate goutte à goutte en agitant dans le benzène contenant le chlorure de Al, la température s'élève jusqu'à 30°. Après le traitement habituel, on obtient par distillation : sous 2 mm. : 13 gr. d'hydnocarpate entre 160 et 190°; 13 gr. de produit passant à 218 ± 10° ; 50 gr. de produit non distillable. (Dans ce résidu nous avons montré la présence de l'éther phényl-dihydnocarpique.)

Le produit passant aux environs de 218° est rectifié sous 1mm,5 on

sépare ainsi trois portions, la principale passe entre 190 et 200°, elle est refractionnée et donne un produit : Eb. = 195° (1mm,5).

C'est le phényl-dihydro-hydnocarpate d'éthyle (12).

Acide phényldihydrohydnocarpique.

On l'obtient par saponification du produit précédent, F. = 43-44°. (La cristallisation est longue.)

Titrage alcalinimétrique.

On opère en solution alcoolique, en présence de phénolphtaléine avec de la soude $n/10$. Poids moléculaire :

Trouvé : M = 326 Caculé : M = 330

Méthoxyphénylundécylate d'éthyle.

Anisol	(1 mol.).	96 gr.
Cl^3Al		134
Ether de pétrole anhydre ayant séjourné sur Cl^3Al		100
Undécylénate d'éthyle		53

Dissoudre l'anisol dans l'éther de pétrole, ajouter peu à peu le chlorure d'aluminium, il se forme avec échauffement une combinaison d'anisol et de chlorure d'aluminium qui se rassemble en une couche inférieure brune. Ajouter l'undécylénate peu à peu et en agitant. La combinaison anisol-chlorure de Al. étant très peu soluble dans l'éther de pétrole, la phase éther de pétrole-undécylénate est très peu concentrée en undécylénate. La réaction de condensation s'effectue donc à la surface de deux phases, l'une très concentrée en anisol, l'autre très peu concentrée en undécylénate. Aussi les rendements sont-ils excellents, et encore augmentés par un excès d'anisol. La réaction est terminée lorsqu'une prise d'essai de 1 cm^3 ne décolore plus l'eau de brome. Décomposer le produit de la réaction par l'eau glacée, reprendre par l'éther, laver, sécher sur SO^4Na^2, chasser l'éther, distiller. L'anisol est récupéré, on obtient 57 grs de produit passant sous 1,7 mm. aux environs de 193°, il reste 10 gr. non distillés. Rt 85 0/0.

Acide méthoxy-phényl-undécylique. On l'obtient par saponification du produit précédent. C'est un corps visqueux Eb. = 220° (0,9 mm.). Amide incristallisable.

Acide phénol undécylique. — Cet acide s'obtient par déméthylation de l'acide méthoxy-phényl-undécylique. Cette déméthylation est impossible par BrH et par IH en tube scellé, elle est seulement possible par l'acide iodhydrique en solution acétique et à l'air libre, dans un courant de CO^2 entraînant ICH^3 au fur et à mesure de sa formation :

(12) Des produits résiduaires non distillés on extrait un acide phényl-di-dihydrohydnocarpique que l'on purifie grossièrement par passage par son sel de sodium.

Acide méthoxy phényl undécylique	14	gr.
IH (60°B $d = 1,7$) (soit 15 fois la quantité théorique)	100	cm^3
Acide acétique	14	cm^3

On chauffe 3 heures à douce ébullition, dans un courant de CO^2 qui entraîne ICH^3 (Eb. =43°). On reprend par l'eau, puis par l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et avec une solution d'hyposulfite. Finalement on obtient sous 1^{mm},5 un produit qui passe à Eb. = 220° ± 8°. C'est l'acide cherché; en effet le dosage alcalimétrique par la soude $n/10$ en solution alcoolique en présenee de phtaléine accuse un poids moléculaire de : M = 280 (calculé ; M = 272). Ce produit s'est montré antiseptique faible, à la dose de 1/1000 sur le staphyloccocus aureus (13).

Amide incristallisable.

Méthoxy-phényl-dihydro-hydnocarpate d'éthyle.

Hydnocarpate d'éthyle	28 gr.	(0,10 mol.)
Anisol	96	(1 mol.)
Cl^3Al	150	(1,1 mol.)
Éther de pétrole	200	

On opère comme pour l'undécylénate. Il se produit une faible élévation de température, lorsqu'on ajoute l'hydnocarpate. Le traitement habituel donne finalement sous 1,7 mm : 30 gr. de produit passant aux environs de 220°. Rendement 80 0/0. C'est un liquide visqueux, incolore lorsqu'il est rectifié à nouveau. On s'assure que ce corps ne contient plus de doubles liaisons et on l'utilise tel quel pour les essais contre la lèpre.

Acide méthoxy-phényl-dihydro-hydnocarpique. — Par saponification du précédent. Eb.=220° (1,5 mm.) Le poids moléculaire déduit du titrage à la soude $n/10$ en solution alcoolique est de 374 (calculé 362). C'est un produit très visqueux qu'il a été impossible d'obtenir cristallisé.

Méthoxy-phényl-malonate d'éthyle.

Allyl malonate d'éthyle	20 gr.	(0,10 mol.)
Anisol	55	(0,5 mol.
Cl^3Al	85	
Ether de pétrole	100	

Opérer comme précédemment. La température monte jusqu'à 30-40°. Laisser en contact 12 jours. Finalement on sépare sous 20 mm. plusieurs portions dont la principale passe à : Eb. = 209° (20 mm.). Rendement de 30 0/0 environ.

Acide méthoxy-phényl-butyl-malonique, par saponification du corps précédent. L'acide est cristallisé : F. 144°,5. après recristallisation dans le benzène.

Titrage : Poids moléculaire : Trouvé M. = 256; Calculé M. = 252.

(13) La mesure du pouvoir antiseptique a été effectuée par M. Daniel Bovet, au Laboratoire de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur

Acide méthoxy-phényl-valérianique.

2 gr. d'acide méthoxy-phényl-butyl-malonique sont chauffés au bain d'huile entre 160° et 170° jusqu'à cessation du dégagement de CO^2. On obtient un acide cristallisable. Après recristallisation dans l'alcool aqueux, F. 65°.

Titrage alcalinimétrique. Poids moléculaire : Trouvé M. = 211 ; Calculé M. = 208.

Il semble que dans ce cas, on ait affaire à un corps pur et non à un mélange d'isomères. En effet l'acide obtenu cristallise immédiatement et offre un point de fusion net. Ceci est sans doute en rapport avec la proximité des groupes carboxyles et de la double liaison dans l'acide allyl-malonique. Si on opère sur l'acide allyl-acétique on obtient un rendement insignifiant en acide méthoxy-phényl-valérianique, et de plus l'acide obtenu n'est pas cristallisé, étant probablement un mélange d'isomères ω et ω-1.

Acide phényl-diundécylique et éther diéthylique :

Undécylénate d'éthyle..........	55 gr.	(0,25 mol.)
Benzène anhydre..............	40	(0,5 mol.)
Cl^3Al	40	(0,25 mol.)

Ajouter l'undécylénate en trois fois. Il se produit un dégagement de chaleur portant le benzène à l'ébullition. Mettre un réfrigérant ascendant, et maintenir au bain-marie pendant trois heures. Laisser refroidir, décomposer par la glace, après le traitement habituel on obtient sous 5 mm. : 45 gr. de phényl-undécylate d'éthyle passant entre 161 et 165° et 14 gr. d'un produit passant entre 240 et 270°. Cette portion rectifiée sous 12 mm. donne un produit passant aux environs de $Eb_2 = 245°$. C'est l'éther diéthylique de l'acide phényl-diundécylique.

Acide phényl-diundécylique. S'obtient par saponification de l'éther éthylique précédemment obtenu.

Dosage alcalinimétrique. Poids moléculaire : Trouvé : M. = 450 ; Calculé M. = 446.

Mono-éther de l'acide phényl-méthylène-décaméthylène dicarbonique-1.4 :



Ether undécylénique	106 gr.	(0,5 mol.)
Acide phényl acétique..........	136	(1 mol.)
Cl^3Al..........................	200	
Sulfure de carbone............	500	

Verser dans un ballon à trois tubulures, le sulfure de carbone et le chlorure d'aluminium. Adapter un bon réfrigérant ascendant et une ampoule à brome. Ajouter peu à peu l'acide phényl-acétique, finement divisé en otant provisoirement l'ampoule à brome.

Modérer la réaction en refroidissant, si l'ébullition du sulfure de carbone devient trop violente. Lorsque tout l'acide est ajouté et transformé en sel d'aluminium on ajoute l'éther undécylénique, goutte à goutte en continuant à refroidir et à agiter vivement. Terminer par une ébullition de quelques heures au bain-marie électrique. Laisser refroidir, décomposer sur la glace et par ClH étendu, laver, sécher la solution sulfocarbonique, chasser CS^2, distiller. On recueille sous 2 mm : 54 gr. passant entre 225° et 260°. Cette partie principale refractionnée sous 2 mm. donne 25 gr. de produit passant entre 220° et 230°. C'est le mono-éther de l'acide phényl-méthylène-décaméthylène-dicarbonique. Rendement 18 0/0.

Titrage alcalinimétrique. Poids moléculaire : Trouvé M. = 346; Calculé M. = 348.

Cyclisation de
l'acide phényl-méthylène-décaméthylène-dicarbonique (14) :

20 gr. de mono-éther sont traités par 10 gr. de lessive de soude et 10 gr. d'alcool, à l'ébullition. Après avoir neutralisé en présence

(14) Grâce à l'obligeance de M. Ruzicka, un échantillon de cet acide a été envoyé aux laboratoires de recherches de la maison Naef où M. le Dr Stoll a effectué la cyclisation de ce produit par la méthode exposée ci-dessous :

45 gr. d'acide sont neutralisés par une solution de soude caustique à 2 0/0 en présence de phénol phtaléine, diluées dans trois litres d'eau. Cette solution est versée bouillante dans une seconde solution de nitrate céreux (81 gr. dans trois litres d'eau). Il se produit immédiatement un précipité très compact qui en séchant dans le vide à 100° se transforme en une poudre line. Rendement : 56 gr.

Cette poudre est placée dans un ballon à sublimer et est soumise à une distillation sèche, sous une pression de 10 mm. A 180° elle commence déjà à fondre et la décomposition se produit de suite, elle est pour ainsi dire terminée à 380°. Une huile noirâtre distille encore jusqu'à 450° C. Dans le ballon reste 18 gr. de scoailles d'un brun foncé. Le distillat est recueilli dans l'éther et lavé dans une solution de carbonate de sodium. On sèche les parties neutres sur du sulfate de sodium anhydre, puis on chasse l'éther.

Il reste 29gr,5 d'une huile brune qui soumise à une distillation fractionnée sous 10 mm. de pression donne :

1° 50-100° : 3gr,4 ; 2° 100-150° : 22gr,5 ; 3° 150-190° : 3gr,5; 4° 190 et au-dessus : 5 gr.

Les fractions 3 et 4 sont traitées simultanément pendant une demi-heure par l'acétate de semicarbazide en solution alcoolique à 50°, puis agitées pendant 5 heures. Ensuite on laisse évaporer l'alcool. Le résidu est lavé avec de l'éther de pétrole léger, jusqu'à ce que l'on obtienne une poudre blanche. La fraction 3 abandonne 0gr,5 d'une poudre fine fondant à 180-185°, et la fraction 4 : 1gr,5 fondant vers 173-175°.

Les deux poudres sont réunies et cristallisées dans l'alcool méthylique. Il se forme des cristaux minuscules qui fondent entre 193-295°. Rendement 0gr,9. Si l'on cristallise dans une solution très diluée, on obtient de jolis cristaux fins, qui fondent à 199-201°.

Analyse. — Subst., 4mgr,253 donnent 11mgr,24 de CO^2 et 3mgr,50 H^2O. — Calculé pour $C^{19}H^{29}ON^3$: C 0/0, 72,38 ; H 0/0, 9,27. — Trouvé : C 0/0, 72,08; H 0/0, 9,21.

Cette semicarbazone est décomposée par une solution concentrée

de phtaléine, on ajoute 50 gr. de chlorure de thorium. Le sel de thorium ainsi obtenu est séché, pulvérisé et introduit dans un tube de cuivre de grandeur convenable. On place ce tube dans un four électrique. Une de ses extrémités est fermée, l'autre est reliée à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un ballon et de quatre absorbeurs de Péligot, suivant la technique indiquée par L. Ruzicka. La décomposition commence vers 300° sous 45 mm. et se termine vers 500°.

Les produits condensés dans le ballon et les tubes de Péligot, sont réunis en solution éthérée. Cet extrait éthéré est séché sur CO^3K^2, puis on chasse l'éther. Le résidu est traité par une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. On ajoute de l'alcool méthylique jusqu'à obtention d'une solution homogène. On abandonne 15 jours. On étend d'eau, filtre, lave le précipité à l'eau et reprend par l'alcool méthylique chaud. On obtient des cristaux F. 202°, après deux cristallisations on obtient une élévation du point de fusion à F. = 206°.

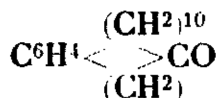
Les eaux-mères de deuxième cristallisation, concentrées deux fois à volume moitié moindre, abandonnent finalement des cristaux F. 205°.

Ces semicarbazones (quelques milligrammes) ont été soumise à la microanalyse.

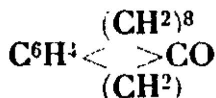
Celles possédant les points de fusion F. 226° et F. 205° donnent respectivement :

N 0/0, 13,36 et 13,331 d'une part ; 14,68 et 14,62 d'autre part.

Azote calculé pour les semicarbazones des cétones :



N 0/0 = 13,33.



N 0/0 = 14,63.

d'acide oxalique en chauffant au bain-marie pendant un jour. On reprend la cétone obtenue dans l'éther puis on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on chasse l'éther. Finalement la cétone est distillée sous 9 mm. de pression et passe entre 180-195° sous forme d'une huile incolore.

Analyse. — Snbst., 3mgr,509 donnent 10mgr,725 de CO^2 et 3mgr,190 de H^2O. — Calculé pour $C^{18}H^{26}O$: C 0/0, 83,65; H 0/0, 10,15. — Trouvé : C 0/0, 83,36; H 0/0, 10,17; $d_4^{19}=0,9967$; $n_D^{19}=1,5288$; MR_D Calculé pour $C^{18}H^{26}O$: 79,87. — Trouvé : 79;87.

Ces expériences faites en même temps que les nôtres ont donc conduit à une cétone cyclique $C^{18}H^{26}O$. Nos essais ont donné la même cétone ainsi qu'en témoignent les dosages, cependant le point de fusion de la semicarbazone de cette dernière est supérieur à celui donné par M. le Dr Stoli. Nous attribuons cette différence au fait que nous avons opéré plusieurs recristallisations.

Mono-éther de l'acide phényl-diméthylène-décaméthylène dicarbonique-1.4.



Ether undécylénique	35 gr.	(1,6 mol.)
Cl^3Al	40	
CS^2	250	
Acide phénylpropionique	50	(0,3 mol.)

Opérer comme précédemment pour l'acide phényl-méthylène-dicarbonique. On obtient finalement une dizaine de grammes de produit passant sous 3 mm. aux environs de 270° et contenant l'acide cherché, très difficile à purifier par distillation. Le produit est visqueux, incristallisable, même par refroidissement à — 10° pendant 8 jours.

4-Acétylundécylphényl-acétonitrile :


$C^6H^4(CH^2CN)_1[(CH^2)^{11}CO^2CH^3]_4$

Acétate d'undécényle	10 gr.	(0,10 mol.)
Cyanure de benzyle	30	(6/20 mol.)
Cl^3Al	7	(1/20 mol.)

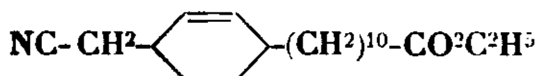
Dissoudre le chlorure d'aluminium dans le cyanure de benzyle. Ajouter l'acétate d'undécényle. Agiter. Laisser à l'étuve à 60° pendant une quinzaine d'heures. Tout le chlorure d'aluminium se dissout. Décomposer sur la glace et ClH étendu. Extraire à l'éther, laver, sécher l'éther, rectifier. On recueille 34 gr. de cyanure et d'acétate non réagis. Il reste 6 gr. de produit cristallisant dans une solution chaude : benzène + éther de pétrole (*a*, *a*) sous forme d'une poudre blanche cristalline F. 70°.

Après deux cristallisations dans le même mélange et dans l'alcool aqueux : F. 72°.

Dosage N 0/0. Trouvé : 4,20, 4,18; Calculé pour le corps cherché : 4,25.

Ce corps est rigoureusement insaponifiable.

Acide phénylacétonitrile-4-undécylique :



Acide undécylénique	10 gr.	(1/10 mol.)
Cyanure de benzyle	30	
Cl^3Al	10	

Dissoudre le chlorure d'aluminium dans le cyanure de benzyle et ajouter en agitant l'acide undécylénique. Il y a élévation de température et dégagement de ClH. Abandonner à 60° pendant une nuit. Ajouter de l'acide chlorhydrique dilué après avoir jeté sur la glace, terminer la décomposition au bain-marie. Décanter. Il reste une masse butyreuse. Laver à l'éther, filtrer. Il reste 8 gr. d'une

poudre blanche. peu soluble dans l'éther, très légèrement soluble dans l'eau chaude. Soluble dans le carbonate de sodium. Après recristalliuation dans le mélange : eau/alcool, puis dans le benzène, dans le mélange : benzène + éther de pétrole (deux fois), dans le mélange : éther de pétrole + éther acétique, on obtient un point de fusion invariable de : F. 123-124°.

Ce point de fusion n'a pu être augmenté.

Dosage : N 0/0, trouvé 4,72, 4,63 ; calculé 4,66.

Examen aux rayons X.

L'acide phénylacétonitrile-4-undécylique a été examiné aux rayons X, grâce à l'obligeance de M. J. Trillat et dans son laboratoire. Il semble résulter des clichés obtenus, par la méthode de la goutte tangente (15), d'une part et par transmission d'autre part, que les molécules de cet acide gras peuvent s'orienter parallèlement les unes aux autres et donner ainsi lieu à des plans réticulaires distants de 10,82 Å.

Par analogie avec ce qui a été étudié sur de nombreux acides gras à chaîne linéaire (16) et à propos desquels on a mesuré des équidistances de 11,45 Å pour des chaînes de 9 atomes de carbone, il semble très probable que la molécule étudiée doit subir un repliement interne, compatible avec l'écartement expérimentalement mesuré. La présence de ce repliement pourrait semble-t-il être rapproché des deux propriétés déjà signalées de ce corps : empêchement stérique à la saponification et cyclisation du diacide correspondant.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique,
de l'Institut Pasteur de Paris.)

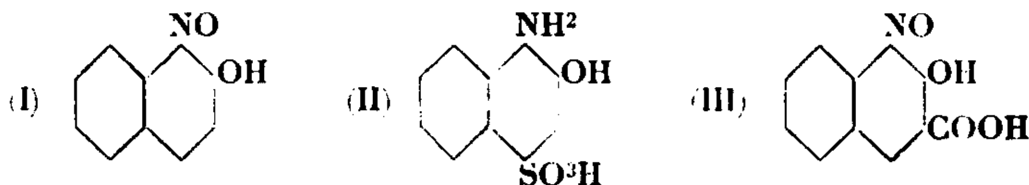
N° 92. — Recherches sur les combinaisons bisulfitiques naphtaléniques. Action anormale du bisulfite de sodium sur certains dérivés de l'acide β-oxynaphtoïque; Robert LANTZ et Georges MINGASSON.

(26.6.1931.)

On connaît depuis les travaux de Schmidt (1) et de Böniger (2) la réaction remarquable du bisulfite de sodium sur le nitroso-β-naphtol (I) qui fournit l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 (II). Cette réaction donne un produit intermédiaire, le dérivé bisulfitique du nitroso-β-naphtol.

Une recherche d'ordre industriel nous a amené à nous occuper de l'acide nitroso-1-naphtoi-2-carboxylique-3 (III), obtenu d'après

(15) J. J. TRILLAT, *Journ. phys.* Janv. 1929, t. **32**; *id.*, Août 1230; *Journ. Ch. phys.*, Déc. 1930; *C. R.*, t. **191**, p. 203.
(16) J. J. TRILLAT, *Annales Phys.*, Juill., Août 1925.
(1) *Journ. f. prakt. chem.*, 1891, t. **44**, p. 521.
(2) *Ber.*, 1894, t. **27**, p. 23.

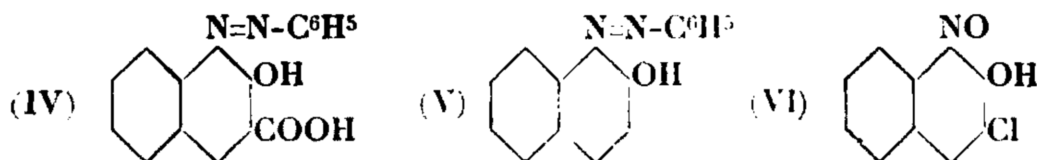


Kostanecki (3). En faisant réagir le bisulfite de sodium, puis l'acide sur ce produit nous n'avons pas obtenu l'acide amino-1-naphtol-2-carbonique-3-sulfonique-4 que nous attendions, mais l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 (II). Cette facile élimination du groupe carboxyle nous a d'autant plus surpris que Kostanecki a montré qu'il « est si fortement attaché à ce produit qu'il est difficile de le séparer sans produire une destruction plus profonde du dérivé du β-naphtol que l'on obtient » (3).

Nous avons repris l'expérience en purifiant soigneusement notre produit de départ afin d'éliminer les produits non carboxylés qui auraient pu préexister. Les résultats précédents ont été confirmés.

Nous nous sommes alors demandé si l'élimination du groupe carboxyle se produisait au moment de la formation de la combinaison bisulfitique intermédiaire ou seulement ensuite dans la transformation en acide sulfonique. Dans le premier cas l'action du bisulfite doit donner lieu à un dégagement d'acide carbonique et à la production d'une combinaison bisulfitique non carboxylée. C'est bien ce que nos expériences nous ont permis de constater.

On connaît la similitude qui existe entre les dérivés nitrosés et les dérivés azoïques et, en particulier, l'analogie de leurs combinaisons bisulfitiques (4). Nous avons été ainsi conduits à rechercher si la réaction précédente se produisait également lorsqu'on faisait réagir le bisulfite de sodium sur un azoïque de l'acide β-oxynaphtoïque, par exemple, le produit de copulation avec l'aniline diazotée (IV). L'expérience nous a montré qu'il se produisait une combinaison bisulfitique bien cristallisée qui traitée par la soude diluée donnait non pas l'azoïque primitif mais son produit décarboxylé : l'orange II insoluble (V). Le groupe COOH a donc été éliminé comme dans le cas précédent.



Ces expériences montrent que le β-naphtol, carboxylé en 3, dont la position 1 est substituée par un groupe nitroso ou azoïque, ne peut pas donner de combinaison bisulfitique sans qu'il y ait élimination du groupe 3-carboxylique.

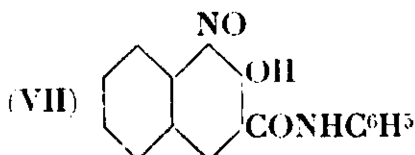
Nous avons recherché s'il existait des exemples antérieurs d'une réaction analogue. Dans son travail ancien Schmidt (1), en traitant le nitroso-1-chloro-3-naphtol-2 (VI) par le bisulfite, semble avoir

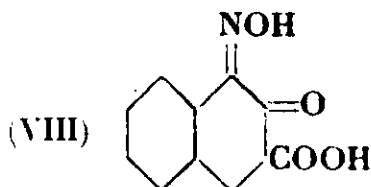
(3) *Ber.*, 1893, t. **26**, p. 2898.
(4) Woroshtzow et Bogdanow, *Ber.*, 1929, t. **62**, p. 72.

obtenu le même aminonaphtol-sulfonique qu'en effectuant une réaction identique sur le nitroso-naphtol non chloré. Il avait même conclu de cette expérience que l'aminonaphtol obtenu par ces deux réactions était le dérivé 1.2.3. Cette conclusion a été infirmée par le travail de Böniger (2) qui a trouvé que le groupe sulfonique est fixé à la position 4, ce qui montre que la première réaction de Schmidt produit à la fois l'élimination du chlore en position 3 et la fixation du SO^3H en position 4.

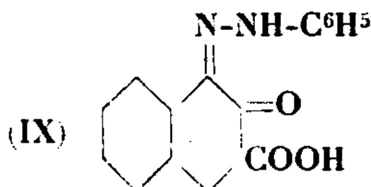
Dans un travail récent Battegay, Langjahr et Rettig (5) en faisant réagir le bisulfite de sodium sur le dérivé nitrosé en position 1 de l'anilide de l'acide β-oxynaphtoïque (nitrosonaphtol AS) ont obtenu un produit qu'ils décrivirent comme le dérivé bisulfitique de ce dérivé nitrosé. Ce dérivé semble assez différent des produits analogues, en particulier sa résistance à l'action de la soude caustique constitue une propriété exceptionnelle. Le produit est préparé par un assez long chauffage au bain-marie et on pourrait concevoir que ce traitement, plus énergique que celui que l'on fait subir généralement aux corps de cette catégorie ait pu conduire à un autre produit que celui que l'on a cru obtenir. Nous avons essayé la réaction à froid, dans des conditions que l'on verra dans la partie expérimentale, et nous avons préparé ainsi un produit différent de celui des auteurs précédents. Nous n'avons pas obtenu ce produit débarrassé de matières minérales, mais l'analyse nous a montré qu'il contenait lié en proportions équimoléculaires le dérivé nitrosé et de l'acide sulfureux. De plus comme les produits analogues, par l'action de la soude caustique, il redonne un dérivé nitrosé, qui est d'ailleurs le dérivé nitrosé initial, c'est-à-dire que la formation du dérivé bisulfitique n'a pas provoqué l'élimination du groupe substituant en position 3.

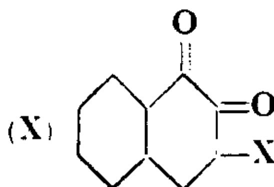
On voit que nous ne confirmons pas dans ce cas particulier la règle qui semblait résulter des faits que nous avons exposés précédemment. Peut-être est-ce une exception apparente, car le dérivé bisulfitique que nous avons examiné possède une constitution spéciale du fait de son importante chaîne latérale, qui est peut-être susceptible de réagir sur le bisulfite de sodium. Ce cas est d'ailleurs relativement compliqué et il semble que l'étude de la réaction en question gagnerait à être effectuée sur des corps aussi simples que possible. On sait que les dérivés nitrosés et azoïques des naphtols peuvent être considérés comme des quinones oximes ou hydraziniques (formules VIII et IX), il y aurait donc intérêt à examiner comment se comportent les dérivés substitués en position 3 des β-naphtoquinones simples répondant à la formule (X) dans laquelle X représente un substituant :



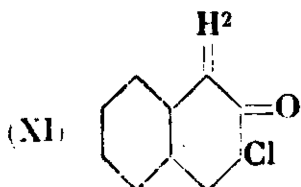


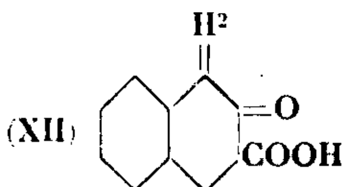
(5) *Ch. et Ind.*, 1924, t. 1, p. 453.





On connaît, d'autre part, l'analogie qui existe entre les combinaisons bisulfitiques des naphtols et les combinaisons bisulfitiques précédentes (6) (7). On peut admettre avec différents auteurs (6) (7) que le β-naphtol et ses dérivés réagissent avec le bisulfite sous leur forme cétonique (8); par exemple, le chloro-3-naphtol-2 réagira sous la forme cétonique (XI) et l'acide β-oxynaphtoïque sous la forme (XII) déjà signalée par Möhlau (9) :



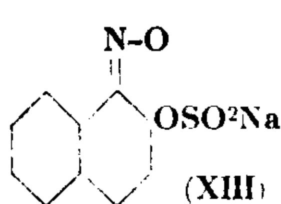


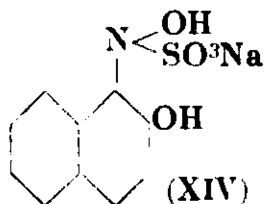
A cette analogie de formule correspond une analogie dans la réaction de ces corps, dont la position 3 est occupée, sur le bisulfite de sodium. Marschalk (10) a, en effet, montré récemment que le chloro-3-naphtol-2 précédent réagissait sur le bisulfite en donnant non pas l'acide naphtol-sulfonique-2.3, mais l'isomère-2.4. Il y a eu enlèvement du chlore et fixation du SO^3H en position 4. D'autre part, Bucherer (11) a montré que l'acide β-oxynaphtoïque et l'acide négrotinique (acide dioxy-2.8-naphtalène-carbonique-3-sulfonique-6) réagissent plus facilement avec le bisulfite que le β-naphtol, mais que le groupe COOH est éliminé en même temps. Ce savant a montré également que lorsque le groupe en position 3 n'est pas éliminé comme dans l'acide naphtol-2-disulfonique-3.6 (acide R) ou dans l'éther alcoylé de l'acide β-oxynaphtoïque, il ne se produit pas de réaction avec le bisulfite (12).

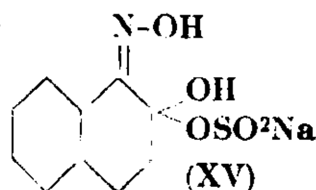
On voit donc qu'aussi bien dans le cas des naphtols que dans celui de leurs dérivés nitrosés ou azoïques le bisulfite ne réagit, en général, sur un produit substitué en 3 que s'il y élimine le substituant. Il résulte de là que la position 3 semble intéressée par la formation de composés bisulfitiques des dérivés du β-naphtol. Cependant les différentes formules XIII (13), XIV (14) et XV (4) qui

(6) Woroshtzow, *Ann. de Chimie* (9) 1916, t. **6**, p. 386.
(7) Woroshtzow, *Ber.*, 1929, t. **62**, p. 60.
(8) Woroshtzow, *Zent. bl.*, 1916, t. **2**, p. 256.
(9) *Ber.*, 1895, t. **28**, p. 3100.
(10) *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. **45**, p. 651.
(11) *J. f. prakt. chem.*, 1905, t. **71**, p. 445.
(12) *J. f. prakt. chem.*, 1907, t. **75**, p. 253.
(13) Georgievics et Grandmougin, *Lehrbuch der Farbenchemie*, 4ᵉ édition, 1913, p. 66.
(14) Proposée par différents auteurs, reproduite en particulier dans *Fierz. Grundlegende Operat. der Farbenchemie*, p. 61.

ont été proposées pour représenter les combinaisons sulfitiques du nitroso-β-naphtol ne montrent aucunement ce fait :







Ces formules sont donc iusuffisantes. Nous ne chercherons pas à combler cette lacune, ce qui ne pourrait être obtenu qu'après des recherches spécialement effectuées dans ce but. Peut-être pourrait-on envisager, dans ces composés, la fixation du SO^3NaH sur la double liaison 3-4; cette manière d'envisager les choses s'appuie sur des analogies avec la série grasse et elle permettrait peut-être d'expliquer la formation d'acides sulfonés en position 4 à partir des combinaisons bisulfitiques comme il résulte des travaux que nous avons signalés plus haut (1) (2) (10).

Partie expérimentale.

Purification de l'acide β-oxynaphtoïque.

Nous avons employé un produit commercial fortement chargé en sulfate de sodium et contenant comme impureté un peu de β-naphtol. Nous l'avons purifié par cristallisation dans l'alcool aqueux bouillant (60 parties d'alcool et 40 parties d'eau); l'acide cristallise par refroidissement (P. F. 216°). En en soumettant une partie à l'entraînement à la vapeur d'eau, on ne peut déceler dans les eaux de condensation aucune trace de β-naphtol. Le même essai fait à partir d'un produit souillé de β-naphtol donne naturellement dans les eaux d'entraînement une réaction positive avec le diazobenzène.

Acide nitroso β-oxynaphtoïque.

150 grs d'acide β-oxynaphtoïque sont dissous dans 33 grs de lessive de soude 40°B et 3 litres d'eau, puis on ajoute à la solution 55 grs de nitrite de sodium. Il est utile d'employer une quantité d'eau assez importante, car l'addition du nitrite diminue la solubilité du β-oxynaphtoate de sodium. La solution est versée peu à peu dans 250 grs d'acide chlorhydrique 36 0/0, dilué de son volume d'eau et refroidi dans de la glace. On laisse agiter et quand il n'y a plus d'acide nitreux dans le mélange on rajoute du nitrite par petites portions, jusqu'à ce qu'une petite quantité alcalinisée ne copule plus avec le diazobenzène. L'opération demande trois à quatre jours. Le nitroso est filtré, lavé à fond à l'eau, puis à l'alcool pour dissoudre les dernières traces d'acide β-oxynaphtoïque pouvant subsister. Il est recristallisé dans l'acide acétique; on obtient ainsi des prismes rouges. Ceux-ci chauffés lentement dans

le tube capillaire ou sur le bloc Maquenne commencent à noircir à 185° sans fondre. Au contraire, en les chauffant rapidement on observe une brusque décomposition vers 210° avec dégagement gazeux. Il est à remarquer que Kostanecki donne un point de fusion de 183° (3).

Action du bisulfite de sodium sur l'acide nitroso-β-oxynaphtoïque.
I. *Obtention de l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4.*

On empâte 5gr,4 de nitroso avec 20 cm^3 d'eau ; puis on agite avec 10 grs d'une solution de bisulfite à 35° Bé et 1 gr. de lessive de soude à 40° B. La dissolution du nitroso est très rapide ; on obtient une solution rouge brun.

On peut opérer, sans mettre de soude, en agitant 5 grs de nitroso avec 10 cm^3 d'eau et 10 cm^3 de bisulfite, la dissolution est un peu plus longue; elle dure 3 à 4 heures, mais on obtient une solution beaucoup plus limpide. Il ne reste aucun résidu.

On acidifie d'un seul coup une des solutions précédentes par 10 grs de ClH à 30 0/0 et on chauffe au bain-marie vers 40-50°. Il ne se produit aucune réaction apparente immédiate, mais peu à peu le liquide se prend en une masse blanche cristalline. On filtre et lave à l'eau.

Nous avons identifié le produit obtenu comme étant l'acide amino-1-naphto-2-sulfonique-4. Il se condense avec l'aniline en présence de bicarbonate de sodium, et au contact de l'air, suivant les indications de Lantz et Wahl (15). On obtient ainsi l'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 qui est très caractéristique et qui par hydrolyse à froid au moyen de l'acide chlorhydrique donne l'oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 (anilino β-naphtoquinone). Ces produits ont tous les caractères de ceux obtenus à partir de l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4.

II. *Obtention de la combinaison bisulfitique du nitroso β-naphtol.*

Nous avons effectué deux sortes d'essais pour caractériser la combinaison bisulfitique formée dans la réaction précédente :

a) On opère comme ci-dessus, mais on sature la solution bisulfitique avec du sel, sans acidifier. Après une nuit on obtient un précipité blanc abondant qui est filtré et lavé à l'eau salée

b) A la solution bisulfitique, obtenue comme il a été dit, mais avant acidification, on ajoute un mélange de chlorure de calcium et de carbonate de calcium pour précipiter le sulfite, puis on filtre.

La solution du produit obtenu en *a*, de même que la solution obtenue en *b*, donnent par la soude étendue un précipité verdâtre que l'on filtre ; il devient jaune lorsqu'on le met en milieu acide ; ce n'est donc pas du nitroso de l'acide β-oxynaphtoïque qui est rouge. En faisant cristalliser le produit obtenu dans l'alcool, on obtient un corps fondant sans décomposition à 109°,5, point de

(15) *Bull. Soc. chim*, 1929, t. 45, p. 744.

fusion du nitroso-β-naphtol. Un essai de contrôle effectué en traitant de la même façon la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol conduit au même corps.

III. *Caractérisation de l'anhydride carbonique dégagé dans la réaction.*

On opère dans un petit ballon, susceptible d'être secoué mécaniquement et relié par des tubes souples avec 3 barbotteurs en série. Le premier de ceux-ci contient une solution acide de permangate de potassium pour absorber l'anhydride sulfureux entraîné; le deuxième contient de l'eau iodée et de l'empois d'amidon; il est destiné à contrôler l'absorption du gaz sulfureux par le premier barbotteur; le troisième renferme une solution de chlorure de baryum ammoniacal. On introduit dans le ballon 5 grs d'acide nitroso-β-oxynaphtoïque, 10 cm^3 d'une solution de bisulfite de sodium et 10 cm^3 d'eau puis on commence à agiter. Il se produit immédiatement un dégagement gazeux qui se poursuit pendant toute la durée de la dissolution de l'acide nitrosé. En même temps le tube contenant le chlorure de baryum ammoniacal se trouble et on obtient bientôt un précipité blanc abondant de carbonate de baryum.

Un essai à blanc effectué de la même façon sans mettre d'acide nitrosé ne donne lieu à aucun dégagement gazeux à froid. Si on chauffe, tout l'anhydride sulfureux dégagé est absorbé par le permanganate. Il n'y a pas décoloration de l'eau iodée, ni précipitation dans le tube au chlorure de baryum ammoniacal.

Action du bisulfite de sodium sur l'acide benzène azo-β-oxynaphtoïque.

Nous avons préparé l'acide benzène azo-β-oxynaphtoïque par copulation du diazo-benzène sur l'acide β-oxynaphtoïque. C'est un colorant rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans le carbonate de sodium et les alcalis. Sa solution sulfurique est rouge et son point de fusion 232° (corr.).

On chauffe au bain-marie 10 grs de ce colorant avec 100 cm^3 de bisulfite de sodium, dans un ballon muni d'un tube en S garni de mercure, de façon à maintenir une très légère surpression. Au bout d'une heure environ, le colorant passe entièrement en solution. On filtre à chaud. Par refroidissement, la combinaison bisulfitique se sépare en cristaux jaune orange, pas très solubles dans l'eau. La solution aqueuse de ces cristaux traitée par la soude diluée, donne un précipité rouge. Ce précipité filtré et lavé à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique est cristallisé dans l'alcool en belles aiguilles rouges, insolubles dans le carbonate de sodium, et dans la soude diluée, ce qui montre l'absence de groupe carboxyle. Ces cristaux fondent à 133°,5 qui est le point de fusion du colorant provenant de la copulation du diazobenzène sur le β-naphtol (orangé II insoluble Poirrier, recristallisé dans l'alcool).

Action du bisulfite de sodium sur l'anilide de l'acide β-oxynaphtoïque.

Nous avons préparé selon Battegay, Langjahr et Rettig le dérivé nitrosé de l'anilide de l'acide β-oxynaphtoïque, que nous avons fait cristalliser dans l'acide acétique. Il se présente sous forme d'aiguilles rouges, se décomposant sans fondre vers 200°.

Nous avons soumis celles-ci à l'action du bisulfite de sodium; mais, alors que dans le cas de l'acide nitroso-β-oxynaphtoïque la dissolution est très rapide, on peut, par contre, laisser le nitroso-naphtazol en contact avec du bisulfite plus ou moins concentré à froid ou à chaud, sans qu'il y ait trace de dissolution. Battegay, Langjahr et Rettig ont cependant réussi à faire réagir les deux produits. Ils ont utilisé la solution aqueuse du sel de sodium du nitroso. Mais ce dernier est trop peu soluble dans l'eau pour conduire à des solutions concentrées et en particulier à froid l'attaque ne se fait pour ainsi dire pas. Par contre, il est très soluble dans l'alcool. En utilisant cette propriété nous avons pu obtenir une solution du dérivé bisulfitique. On opère de la façon suivante :

On dissout 2 grs de nitroso dans 20 cm³ d'alcool et la quantité théorique de lessive de soude. On verse peu à peu, en agitant, la solution obtenue dans 100 cm³ de bisulfite de sodium à 35° Bé. Il se forme un précipité brun rougeâtre, qu'on laisse en contact pendant 1 ou 2 jours. On filtre; on constate alors qu'il n'y a pour ainsi dire pas de produit passé en solution. Mais si on lave le résidu resté sur le filtre, à l'eau salée, jusqu'à élimination de bisulfite, si on le reprend par 50 cm³ d'eau, et qu'on le filtre à nouveau, on obtient une solution jaune, tandis qu'il reste 0gr,7 de produit insoluble.

La solution obtenue laisse déposer au bout de très peu de temps un produit vert foncé, que nous n'avons pas identifié, et que l'on filtre. Elle présente alors les caractères suivants :

1° Par salage il se forme un précipité que l'ébullition avec un acide transforme en nitroso initial;

2° Par simple ébullition ou par un long séjour à la température ordinaire, le même nitroso précipite en partie;

3° Par ébullition avec ClH la précipitation du nitroso est complète;

4° Par la soude à froid, il y a précipitation immédiate du sel de sodium du nitroso, très peu soluble. Par filtration et acidification, ce précipité redonne l'acide libre;

5° Par ébullition en présence de bisulfite libre, il se forme un précipité vert foncé, stable vis-à-vis des acides et des alcalis, et que nous n'avons pas identifié.

Nous avons contrôlé que le produit précipité, soit par ébullition avec ou sans acide, soit par traitement à la soude, était bien le nitroso initial. Leurs solutions sulfuriques sont identiques; ils ont la même température de décomposition; par réduction par l'hydro-

sulfite en milieu hydroalcoolique on obtient dans les deux cas l'amino naphtazol A, corps jaune verdâtre, bien défini, qui cristallise dans l'alcool aqueux en petites aiguilles fondant à 181°.

Il est à remarquer toutefois, que le nitroso ainsi régénéré a un aspect rouge beaucoup plus vif que le nitroso initial; c'est un produit très pur. On peut obtenir le même aspect du produit initial en le faisant recristalliser dans la ligroïne.

Il ne nous a pas été possible d'effectuer une analyse complète du dérivé bisulfitique obtenu, car nous ne l'avons pas obtenu complètement débarrassé de matières minérales. Sa constitution résulte du dosage du SO^2 et du dérivé nitrosé qu'il contient. On opère de la façon suivante :

Une solution du dérivé bisulfitique obtenue comme il a été dit plus haut est reprécipitée par le sel et le précipité obtenu est lavé abondamment à l'eau salée. On l'introduit dans un appareil fermé muni d'une boule à brome contenant de l'acide chlorhydrique et d'un tube de dégagement. On introduit l'acide et on chauffe à l'ébullition. Le gaz dégagé est recueilli dans une solution titrée d'iode que l'on dose par retour au moyen d'hyposulfite. Le nitroso produit dans le ballon est filtré sur filtre taré, lavé, séché, puis pesé, on obtient ainsi :

Iode $n/10$: $11^{cm^3},42$, poids de nitroso : $0^{gr},180$, soit pour 20000 cm^3 d'iode $n/10$ correspondant à une molécule de SO^2 un poids de nitroso de 315 gr. La théorie serait une molécule, soit 292 grs.

Ce résultat montre que le produit examiné contient une molécule de dérivé nitrosé et une moléule d'acide sulfureux. Il semble avoir la même composition que celui obtenu par les auteurs précités, mais comme il a été dit plus haut il a des propriétés différentes et par conséquent sa constitution n'est pas la même.

(Laboratoire de Recherches de la Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis).

LA SYNTHÈSE PHOTOCHIMIQUE DES GLUCIDES (HYDRATES DE CARBONE)*

Par M. Guy EMSCHWILLER

I. — GENÈSE.

Il faut manger pour vivre.

Nos aliments sont d'origine animale ou végétale, mais comme, à leur tour, les animaux mangent des plantes ou se dévorent entre eux, c'est en définitive le règne végétal qui est à la base de toute notre nourriture.

La plante, organisme sédentaire, consomme les substances qui sont à sa portée dans le sol et dans l'atmosphère ; ce sont presque toujours des composés minéraux. C'est en particulier du gaz carbonique contenu dans l'air que les plantes vertes tirent leur carbone.

La nutrition carbonée des plantes repose sur une réaction photochimique. Comme la croissance même des plantes est liée à l'assimilatiou du carbone, il n'est pas de réaction photochimique plus essentielle. Nous ne lui devons d'ailleurs pas seulement notre nourriture, mais aussi la formation des houilles et peut-être des pétroles aux âges géologiques.

On conçoit par suite l'intérêt que présente pour l'humanité l'étude de cette réaction capitale. Malheureusement, malgré le nombre considérable de travaux déjà effectués, nous la connaissons encore bien mal et nous ne savons que très imparfaitement répondre aux deux questions principales qui se posent : quelles transformations subit l'acide carbonique absorbé par la plante? quel est le rôle dévolu à la lumière ? Pourtant nos connaissances se sont notablement accrues depuis une vingtaine d'années, et nous allons essayer de faire le point.

Définition des glucides.

La fixation de l'acide carbonique par les plantes vertes sous l'action de la lumière s'accompagne d'un dégagement d'oxygène.

(*) Conférence d'actualités scientifiques faite au Conservatoire National des Arts et Métiers, le 27 mai 1931.

Ainsi ce phénomène de la vie végétale produit une réaction dont le résultat final est opposé à celui de la réaction de respiration des êtres vivants, où de l'oxygène se trouve au contraire transformé en acide carbonique. Par là se trouve maintenu, à notre époque, l'équilibre entre ces gaz dans l'atmosphère.

Il semble définitivement établi que, pour une molécule d'acide carbonique fixé, il y a exactement une molécule d'oxygène libéré. Ce résultat justifie immédiatement la formation dans la plante des hydrates de carbone :



$$CO^3H^2 \text{ moins } O^2 = C\text{-}H^2O.$$

Par définition, les hydrates de carbone sont précisément des composés dont les molécules paraissent résulter de l'association d'atomes de carbone et de molécules d'eau. En fait, cette dénomination d'hydrates de carbone est erronée en ce sens qu'aucune propriété chimique ne permet de penser à l'existence réelle d'une telle association. Aussi a-t-on décidé de remplacer ce terme impropre par celui de glucides.

Du point de vue chimique, on peut distinguer deux grandes classes de glucides : les oses (anciennement sucres réducteurs), de formule générale $(CH^2O)^n$, et les osides : holosides (anciennement saccharides), de formule générale $C^m(H^2O)^n$, m étant toujours plus grand que n, et hétérosides (anciennement glucosides). Cette distinction correspond du reste à une différenciation biologique indiscutable, les oses paraissant être les produits primaires de l'assimilation du carbone, les osides ne se formant qu'ensuite comme matières de réserve ou de soutien.

Les oses.

Les oses sont les glucides les plus simples ; tous les autres peuvent leur être facilement ramenés par hydrolyse, à l'aide de catalyseurs naturels ou artificiels.

Leur formule générale est $(CH^2O)^n$: n peut prendre toutes les valeurs possibles au delà de 3, mais aucun ose, animal ou végétal, n'a encore été découvert, qui renferme plus de 7 atomes de carbone (1).

Les composés correspondant à $n = 3$, 4, 5, 6 ou 7 sont respectivement les trioses, les tétroses, les pentoses, les hexoses et les heptoses. Ce sont des polyalcools qui manifestent ordinairement des propriétés aldéhydiques ou cétoniques. A la forme type aldéhydique correspondent les aldoses de formule générale $CH^2OH\text{-}(CHOH)^p\text{-}CHO$; à la forme type cétonique correspondent les cétoses, de formule générale $CH^2OH\text{-}(CHOH)^q\text{-}CO\text{-}CH^2OH$ (2).

(1) Les composés correspondant à $n = 1$ et $n = 2$ sont respectivement l'aldéhyde formique H-CHO et l'aldéhyde glycolique $CH^2OH\text{-}CHO$; ce ne sont pas des oses à proprement parler, mais ils jouent néanmoins tous deux un rôle important dans la chimie des oses

(2) Sur l'état actuel de nos connaissances dans la chimie des oses, voir Gabriel Bertrand, Rapport à la dixième conférence de l'Union internationale de Chimie, Liège 1930, et *Bull. Soc. chim.* [4], **1931**, t. **49**, p. 627.

On ne connaît pas de trioses ni de tétroses à l'état libre dans les végétaux. Les pentoses contribuent à former des substances très répandues dans les végétaux ; les deux plus connus sont deux aldoses, l'arabinose et le xylose. Les hexoses sont de beaucoup les plus importants ; on peut dire qu'il n'est guère de cellule végétale qui n'en contienne. Les plus intéressants sont le glucose droit, aldose très fréquent et très abondant dans les fruits, le fructose gauche ou lévulose, cétose qui accompagne très fréquemment le glucose et existe particulièrement en abondance dans les fruits acides.

Les oses ont pu être reproduits artificiellement. A la base de la synthèse des oses est l'aldéhyde formique, dont on sait par ailleurs réaliser la synthèse.

Quand on chauffe l'aldéhyde formique en présence d'un certain nombre d'oxydes métalliques, de plomb ou de calcium, il y a production d'un mélange complexe présentant les réactions des sucres. De ce mélange on a pu isoler un hexose, l'acrose, qui paraît être identique soit au fructose, soit au glucose, soit au mannose. Mais en fait le mélange obtenu doit renfermer, sinon tous les oses possibles, du moins un nombre d'oses considérable. Un brevet allemand récent (3) y signale en effet la présence d'aldéhyde glycolique, de cétotriose, de tétroses, de cétopentoses, de cétohexoses et aussi d'aldoses.

Il suffit, pour expliquer la présence simultanée de tous ces oses, d'admettre la formation initiale du groupement oxyméthylène -CHOH-, qui se transformerait ensuite par condensations successives. Une telle hypothèse est très plausible, car le groupement méthylène $-CH^2-$ paraît jouir de propriétés tout à fait analogues. Dans toutes les réactions où le groupement méthylène devrait apparaître, on ne retrouve en effet que ses produits de condensation $(CH^2)^n$, savoir de l'éthylène et toute la filiation des carbures éthyléniques (4). De même de la condensation du groupement oxyméthylène résulterait toute la filiation des oses, $(CHOH)^n$.

Cette hypothèse présente en outre l'avantage de permettre une représentation immédiate de la genèse directe des oses dans les plantes, puisque, comme nous l'avons vu, la valeur du rapport stœchiométrique de l'acide carbonique absorbé à l'oxygène dégagé implique précisément la production du groupement $C{-}H^2O$. Ce groupement est vraisemblablement le groupement oxyméthylène ; il

(3) I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., brevet allemand n° 489.361, 29.6-1927, 17-1-1930.

(4) C'est ainsi que Berthelot (*Ann. chim. phys.* [4], 1869, t. **16**, p. 149), a, par pyrogénation du méthane, obtenu, en plus d'hydrogène, tout un mélange de carbures éthyléniques, depuis l'éthylène jusqu'à des produits de très haut poids moléculaire ; or la réaction primaire était vraisemblablement $CH^4 \rightarrow CH^2 + H^2$. De même, par action du magnésium sur l'iodure de méthylène, j'ai obtenu, en même temps qu'un organodimagnésien, un mélange complexe de carbures éthyléniques dû sans doute à la formation primaire de méthylène : $CH^2I^2 + Mg \rightarrow I^2Mg + CH^2$.

peut très bien être identique à la forme active de l'aldéhyde formique (5), et non pas nécessairement, comme on l'a admis longtemps, à l'aldéhyde formique même, qu'on ne rencontre qu'assez exceptionnellement dans les plantes (6).

Nous ne dirons rien des très belles recherches qui ont permis à Emil Fischer de préparer, à partir de l'acrose, un très grand nombre de cétoses et d'aldoses, ni des nouvelles méthodes proposées depuis. Signalons cependant que, si la synthèse des oses à partir de l'aldéhyde formique n'a jusqu'à présent donné que de mauvais rendements, il semble qu'on pense maintenant à l'appliquer industriellement. D'après un brevet récent de l'I. G. Farbenindustrie (7), on pourrait obtenir des rendements intéressants à la condition d'opérer la condensation en présence de substances miscibles à l'eau, telles que des alcools mono- ou polyvalents, comme l'alcool méthylique ou la glycérine.

Les holosides.

A partir des oses, qui paraissent être les produits primaires de l'assimilation de l'acide carbonique, la plante constitue des matières de réserve et de soutien, ce sont les holosides (8).

Les principaux holosides des plantes sont les sucres non réducteurs dits hydrolysables, les amidons, les dextrines, les celluloses, les gommes. Tous ces composés donnent naissance par hydrolyse, sous l'action des acides étendus, à des oses, pentoses ou le plus souvent hexoses. Aussi considère-t-on généralement les holosides comme résultant de l'union de n molécules d'oses, avec élimination de $(n - 1)$ molécules d'eau (9).

Ainsi l'un des sucres hydrolysables les plus répandus dans le monde végétal, le saccharose, qui est le sucre de canne ou de betterave, résulte de l'union d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose avec élimination d'une molécule d'eau. De même le maltose, très fréquent dans les feuilles, résulte de l'union de deux molécules de glucose; le lactose résulte de l'union du glucose et du galactose.

D'autres sucres hydrolysables résultent de l'union, non plus de deux, mais de trois ou quatre molécules d'oses. Par exemple, le

(5) E. C. C. Baly, I. M. Heilbron et D. P. Hudson, *Journ. chem. Soc. London*, 1922, t. **121**, p. 1078.

(6) La théorie de la formation transitoire d'aldéhyde formique, due à Boussingault, est connue généralement sous le nom d'hypothèse de Baeyer. On en trouvera une critique dans la conférence faite par L. Maquenne devant la Société chimique de France, *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **35**, p. 649.

(7) Brevet anglais n° 327.193, 3-12-1928, 24-4-1930.

(8) Nous laissons de côté les hétérosides, qui dérivent eux aussi des oses, mais sont des composés quaternaires.

(9) Sur les holosides, voir les rapports sur les hydrates de carbone de la dixième conférence de l'Union internationale de Chimie, Liége, 1930.

raffinose, qu'on trouve dans la manne d'Australie et dans les résidus de fabrication du sucre de betterave, donne par hydrolyse du glucose, du fructose et du galactose.

La constitution des sucres hydrolysables a fait l'objet de travaux importants qui ont abouti à l'établissement de formules pour le lactose, le maltose, le saccharose, etc. La synthèse a été réussie pour plusieurs d'entre eux par voie biochimique, en faisant agir l'émulsine, produit fermentaire complexe extrait des amandes, sur une solution aqueuse concentrée de glucose ou de galactose.

Les amidons, les dextrines, les gommes, les celluloses sont des bolosides à poids moléculaire élevé et indéterminé. On ne commence qu'à peine à se faire une idée de leur constitution. Il existe du reste, quant à leur structure, deux opinions opposées. D'après l'une, il s'agirait, comme nous l'avons dit, de l'union de n molécules d'oses avec élimination de $(n-1)$ molécules d'eau. D'après l'autre, il s'agirait de petites molécules de sucres hydrolysables véritablement polymérisées. Ainsi, d'après Karrer, les groupes de maltose préexisteraient dans la molécule d'amidon. Au contraire, les études à l'aide des rayons X conduisent à supposer que l'élément de cellulose résulte de la répétition dans trois directions d'une centaine de groupes dérivant du glucose (10).

Nos connaissances sont encore imprécises sur la genèse des holosides complexes dans les plantes. Nous sommes incapables de les reproduire et pourtant c'est un jeu pour la plante de fabriquer de l'amidon. Ce qui est certain, c'est que les oses concourent à la production des holosides ; réciproquement les plantes peuvent transformer les holosides en oses.

En résumé, bien que nos connaissances soient très sommaires, nous pouvons néanmoins supposer provisoirement que la production initiale du groupement oxyméthylène à partir de l'acide carbonique suffit à justifier la formation dans les plantes des glucides les plus divers, les oses apparaissant d'abord par condensation directe et, à partir d'eux, les holosides par des réactions de déshydratation.

II. — L'ASSIMILATION CHLOROPHYLLIENNE.

Par quel mécanisme l'acide carbonique se trouve-t-il transformé par les plantes vertes en oxygène et groupement oxyméthylène? En l'absence de lumière on n'observe jamais d'assimilation. Il s'agit par suite indiscutablement d'une réaction photochimique. Mais si nous essayons de nous représenter le mode d'action de la lumière, nous nous heurtons aussitôt à deux grandes difficultés.

Tout d'abord, la lumière qui provoque l'assimilation du carbone est la lumière solaire visible, qui n'est pas absorbée par l'acide carbonique. Or on sait depnis longtemps que la lumière ne peut pro-

(10) Ou plutôt du cellobiose.

voquer de réaction chimique que si elle est absorbée par le système appelé à réagir. En fait les radiations utilisées à l'assimilation sont absorbées par un pigment vert des feuilles, la chlorophylle.

L'assimilation du carbone apparaît donc comme une réaction photochimique indirecte, où la chlorophylle joue, comme on dit, le rôle de sensibilisateur optique. On connaît maintenant bien d'autres exemples d'une telle sensibilisation, et nous aurons par la suite l'occasion d'en citer ; mais les sensibilisateurs n'agissent pas tous de la même manière et le rôle exact joué par la chlorophylle n'est pas encore élucidé.

La deuxième difficulté apparaît encore plus grave. La réaction photochimique que nous avons considérée est en effet très fortement endoénergétique et c'est au moins 120.000 calories qu'il faut fournir à chaque molécule-gramme d'acide carbonique transformé. Or les photons utilisés sont loin de fournir une quantité d'énergie aussi importante ; l'énergie des photons est de 43.000 calories par molécule-gramme dans le rouge moyen, de 65.000 dans le bleu moyen. En fait, on observe expérimentalement que plusieurs photons interviennent toujours pour provoquer la transformation d'une molécule d'acide carbonique, trois au moins dans les cas les plus favorables (11). Mais d'une part il est le plus souvent difficile d'attribuer à la valeur du rendement quantique un sens précis, et d'autre part les conceptions actuelles ne permettent pas d'admettre que n photons d'énergie $\frac{\omega}{n}$ puissent remplacer un photon d'énergie ω (12).

On est donc obligé ou bien de supposer l'existence de plusieurs réactions photochimiques successives ou bien alors d'invoquer l'intervention simultanée d'une autre forme d'énergie ; c'est ainsi, par exemple, que certains ont songé à l'influence des propriétés radioactives et photoélectriques du potassium (13).

Il résulte de toutes ces complications que les théories proposées pour se représenter le mécanisme de l'assimilation chlorophyllienne sont nombreuses. On peut néanmoins les ramener à deux types essentiels, suivant que l'on considère que la chlorophylle intervient chimiquement dans les réactions ou qu'on lui attribue un rôle physique ; aucun des deux points de vue n'a somme toute encore pu évincer l'autre.

(11) O. Warburg et E. Negelein, *Ztschr. phys. Chem.*, 1922, t. **102**, p. 248 ; *Naturw.*, 1925, t. **13**, p. 985 ; 1926, t. **14**, p. 167. Sur les taux d'utilisation de la lumière voir aussi, en particulier, G. E. Briggs, *Proc. Roy. Soc., London*, B, 1929, t. **105**, p. 1 et René Wurmser, *Nature*, 1929, t. **124**, p. 912.

(12) Sur la notion de rendement quantique et son interprétation, voir Guy Emschwiller, conférence sur « l'action chimique de la lumière », *Revue scientifique* 1931.

(13) Cette théorie paraît reposer sur des travaux de Stoklasa. On la trouve exposée et discutée en particulier par A. Jacob, *Ztschr. angew. Chem.*, 1928, t. **41**, p. 298 et I. Szolnoki, *Ernährung der Pflanze*, 1930, t. **26**, p. 177.

Le prototype des thèses chimiques est la théorie de Richard Willstätter et Arthur Stoll, qui remonte à une quinzaine d'années. Le prototype de la thèse physique est la théorie de E. C. C. Baly, qui date de 1928. Toutes deux sont basées sur des faits expérimentaux du plus haut intérêt; avant de les exposer, il nous paraît utile de préciser l'état actuel de nos connaissances sur la chlorophylle même.

La chlorophylle.

La chlorophylle est localisée dans les plantes dans des organes spéciaux, appelés chloroleucites ou chloroplastes. Elle y existe à l'état de granules verts ou bien y constitue une couche périphérique homogène. Les chloroleucites sont répartis à l'intérieur de cellules et renferment aussi de l'amidon, dont la formation est intimement liée à la présence de la chlorophylle.

C'est à Wiilstätter et à ses collaborateurs que nous devons les recherches les plus complètes sur la composition de la chlorophylle et sur ses propriétés chimiques (14). Dans toutes les plantes vertes, la composition de la chlorophylie est la même. C'est en réalité un mélange de deux colorants, la chlorophylle *a* vert bleu, la chlorophylle *b* vert jaunâtre. Ce sont des combinaisons complexes du magnésium auxquelles Willstätter a attribué les formules suivantes :

Chlorophylle *a* : $(MgN^4C^{32}H^{30}O)CO^2CH^3.CO^2C^{20}H^{39}$.
Chlorophylle *b* : $(MgN^4C^{32}H^{28}O^2)CO^2CH^3.CO^2C^{20}H^{39}$.

Dans les chloroplastes, les colorants de la chlorophylle sont toujours accompagnés de deux pigments jaunes, dits carotinoïdes ; l'un, le carotène, est un carbure d'hydrogène de formule $C^{40}H^{56}$, — on le trouve abondamment dans la carotte — ; l'autre, la xanthophylle, est le composé oxygéné du carotène, de formule $C^{40}H^{56}O^2$.

La teneur de ces pigments varie dans des limites assez étroites pour des plantes très différentes. On trouve en moyenne :

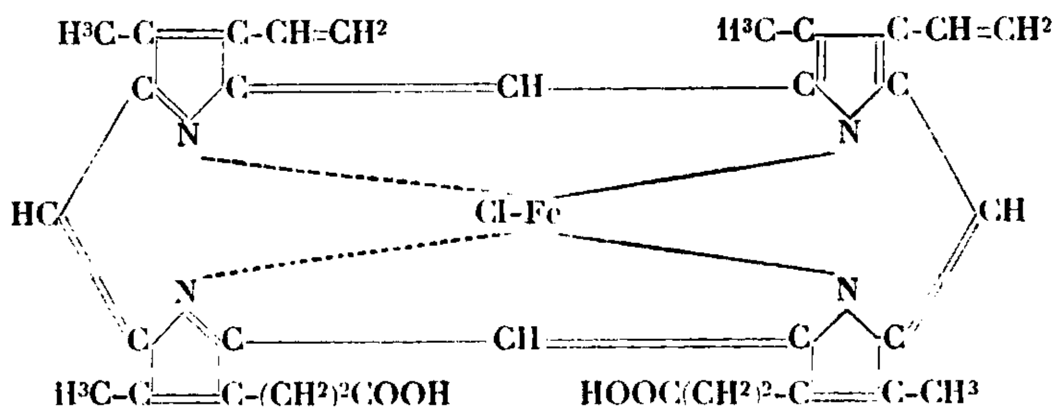
0,15 à 0g,35 de chlorophylles dans 100 g. de feuilles fraîches,
0,6 à 1g,2 de chlorophylles dans 100 g. de feuilles sèches,
0,07 à 0g,20 g. de carotinoïdes dans 100 g. de feuilles sèches.

Il y a à peu près 3 molécules de chlorophylle *a* pour une molécule de chlorophylle *b*, et pour une molécule de carotène 1,5 à 2 molécules de xanthophylle.

L'étude chimique de la chlorophylle fait depuis 1928 l'objet de recherches très poussées de Hans Fischer et de ses collabora-

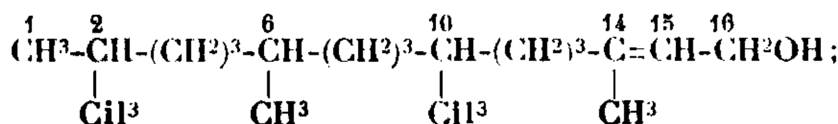
(14) Richard Willstätter et Arthur Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913 et Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensaüre, Berlin 1918.

teurs (15) et depuis l'an dernier de J. B. Conant et de ses collaborateurs (16). Il existe une certaine analogie entre la chlorophylle et l'élément du sang, l'hémoglobine. Le constituant coloré de l'hémoglobine est l'hémine: Hans Fischer en a réussi la synthèse et établi la structure. Mais il y aurait cependant entre la chlorophylle et l'élément du sang d'importantes différences de constitution.



Formule de l'hémine.

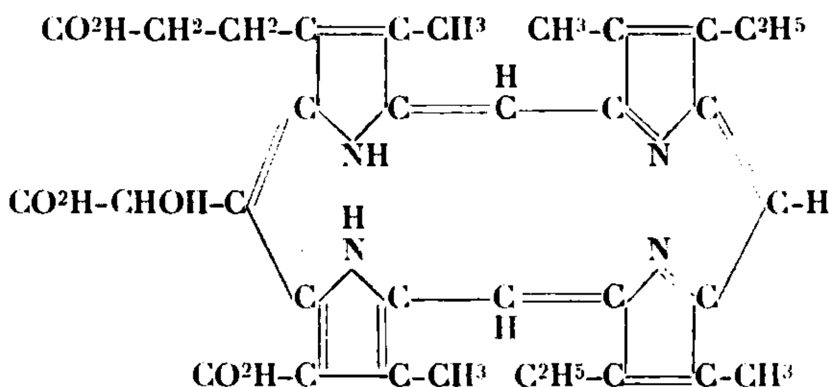
La chlorophylle consiste en l'association d'un colorant et de phytol. Le phytol est un alcool éthylénique de haut poids moléculaire $C^{20}H^{39}OH$ dont la constitution a été définitivement établie par F. Gottwalt Fischer (17); le phytol est le 2.6.10.14-tétraméthylhexadécène-14-ol-16 :



sa synthèse totale a été réussie en 1929 par F. Gottwalt Fischer et Kurt Löwenberg (18), à partir de la pseudoionone.

La partie colorante de la chlorophylle contient du magnésium lié d'une façon complexe, mais sa constitution n'est pas encore exactement connue. Le magnésium peut être enlevé au moyen d'acide oxalique et remplacé par deux atomes d'hydrogène; la phéophytine, ainsi obtenue, est transformée par courte saponification avec la potasse alcoolique en chlorine *e* ou en rhodine *g*, suivant qu'on est parti de la chlorophylle *a* ou de la chlorophylle *b*. Nous reproduisons, à titre indicatif, la formule indiquée récemment par Hans Fischer pour la chlorine *e* (19).

(15) Les mémoires de Hans Fischer et de ses collaborateurs sur la chlorophylle et sur les porphyrines sont publiés pour la plupart dans les *Liebigs Ann.* et quelques-uns dans *Ztschr. physiol. Chem.*.
(16) *Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 3668; 1930, t. **52**, p. 1233 et 3013.
(17) *Liebigs Ann.*, 1928, t. **464**, p. 69.
(18) *Liebigs Ann.*, 1929, t. **475**, p. 183.
(19) *Liebigs Ann.*, 1931, t. **486**, p. 107.



Formule proposée par Hans Fischer pour la chlorine *e*.

On peut ainsi, de façon tout à fait provisoire, se représenter la molécule de chlorophylle *a*, à partir des schémas proposés pour la chlorine *e*, en remplaçant deux atomes d'hydrogène liés à l'azote par un atome de magnésium, — qui doit d'ailleurs se trouver sous la dépendance des 4 atomes d'azote —, et en remplaçant les deux atomes d'hydrogène de deux groupements carboxyle -COOH, l'un par un reste méthyle CH^3, l'autre par un reste $C^{20}H^{39}$ dérivant du phytol.

Formation de la chlorophylle.

On sait peu de choses sur la formation de la chlorophylle dans les plantes. Robert Robinson la considère comme constituée à partir de molécules d'oses et d'ammoniac et d'un atome de magnésium (20).

La présence de lumière paraît le plus souvent nécessaire à la formation de la chlorophylle. Une plante qui germe à l'obscurité possède une teinte d'un jaune très pâle ; si on l'expose à un éclairage même très faible, la tige ne tarde pas à verdir. La rapidité avec laquelle apparaît la chlorophylle, dans les conditions naturelles d'éclairement, est d'ailleurs très variable; les organes qui verdissent le plus rapidement sont ceux qui possèdent dans leurs tissus le plus de matières de réserve. Ainsi, d'après Coupin, les cotylédons de potiron, de lupin blanc ou de luzerne verdissent beaucoup plus vite que les feuilles de pois, de blé ou de maïs.

Il existe pourtant des plantes qui verdissent même à l'obscurité absolue. Tel est le cas de certaines conifères, des fougères et de nombreuses algues. En comparant la germination à l'obscurité et à la lumière des plantules de pin pignon (Pinus pinea), Coupin a fait une observation très curieuse : à la lumière il se forme les deux espèces de chlorophylle, tandis qu'à l'obscurité il n'en apparaît qu'une (21). Et cela suggère une des hypothèses particulières proposées sur le mécanisme de l'assimilation, où l'admet la

(20) *Proc. Univer. Durham*, 1927, t. 8, p. 14.
(21) *C. R.*, 1920, t. 170, p. 1071.

formation photochimique de la chlorophylle *b* aux dépens de la chlorophylle *a*.

Hypothèse de la participation des quatre pigments à l'assimilation.

Cette hypothèse fut tout d'abord soutenue par Willstätter. Sous l'action de la lumière, la chlorophylle *a* réagirait sur le gaz carbonique avec production de chlorophylle *b* d'une part et du groupement oxyméthylène d'autre part, conformément à l'équation :



Chlorophylle *a* + CO^2 → Chlorophylle *b* + -CHOH-

Il est remarquable en effet que, d'après les formules mêmes proposées par Willstätter, la chlorophylle *b* différerait précisément de la chlorophylle *a* par la présence d'un atome d'oxygène en plus et de deux atomes d'hydrogène en moins.

Il y aurait ensuite retour de la chlorophylle *b* à la chlorophylle *a*, avec intervention des carotinoïdes. Par exemple :



Chlorophylle *b* + carotène + eau → Chlorophylle *a* + xanthophylle,

la xanthophylle redonnant ensuite du carotène avec libération d'oxygène :



Xanthophylle → Carotène + O^2

Ces deux dernières réactions pourraient éventuellement elles aussi être photochimiques.

Une telle interprétation a cependant été abandonnée par Willstätter lui-même, quand il eut observé que, dans des conditions naturelles ou expérimentales diverses, le rapport des quantités des chlorophylles aussi bien que le rapport des quantités des carotinoïdes ne subissaient en général aucune modification notable. Mais, en toute rigueur, ce résultat ne semble pas incompatible avec l'hypothèse précédente, à laquelle l'observation de Coupin parait favorable ; et d'ailleurs Willstätter a observé, chez des plantes mal organisées pour la croissance à l'ombre, comme le Sambucus nigra, des variations assez notables dans les proportions des différents pigments.

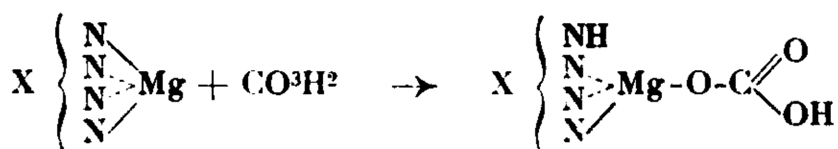
Théorie biochimique de Willstätter et Stoll.

La théorie que Willstätter et Stoll ont ensuite adoptée est basée avant tout sur l'existence d'un composé chimique défini entre la chlorophylle et l'acide carbonique. Les deux chlorophylles joueraient le même rôle chimique, mais, comme leurs bandes d'absorption sont contiguës, leur présence simultanée aurait pour effet de permettre une utilisation meilleure de la lumière solaire.

Willstätter et Stoll ont observé que, si les solutions de chlorophylle dans des solvants organiques ne donnent avec le gaz carbo-

nique aucun signe de réaction chimique, la suspension colloïdale de chlorophylle dans l'eau se comporte par contre de tout autre manière. Il n'y aurait là rien d'analogue à une réaction d'adsorption d'un gaz par un colloïde, car la fixation du gaz carbonique se fait dans un rapport stœchiométrique et la floculation n'entraîne pas le départ du gaz.

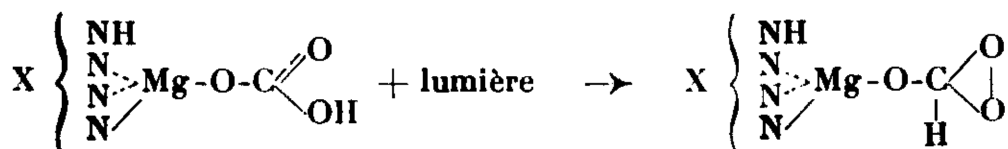
La réaction d'addition de l'acide carbonique et de la chlorophylle serait la suivante, en mettant seulement en évidence les atomes d'azote et de magnésium de la chlorophylle :



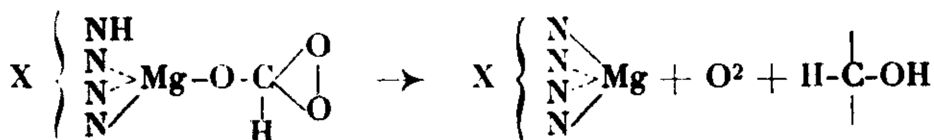
Chorophylle + ac. carbonique → Carbonate de chlorophylle

Cette combinaison est aisément dissociable, en solution aqueuse en phéophytine et carbonate ou bicarbonate de chlorophylle, en solution alcoolique en chlorophylle et gaz carbonique. Willstätter et Stoll en ont conclu que la chlorophylle exerce dans le phénomène d'assimilation une fonction chimique. Mais il est possible que dans la feuille ce ne soit pas l'acide carbonique libre qui soit fixé par la chlorophylle, mais un composé organique carboxylé possédant des groupements hydroxyle ou aminé.

L'état colloïdal de la chlorophylle et ses propriétés optiques ne seraient pas modifiés par la réaction d'addition. La lumière absorbée par le carbonate de chlorophylle ou par la combinaison carboxylée provoquerait la transposition en peroxyde du groupement $-CO^3H$:



Cette forme peroxydée se décomposerait ensuite, avec dégagement d'oxygène, libération du groupe oxyméthylène et régénération de la chlorophylle :



Cette transformation se ferait probablement par étapes successives, suivant un processus enzymatique. C'est qu'en effet l'étude quantitative de l'assimilation avait conduit Willstätter à admettre qu'en dehors de la chlorophylle, et en même temps qu'elle, un deuxième agent chimique était nécessaire à l'assimilation de l'acide carbonique.

Il est manifeste que, pour les mêmes quantités d'acide carbonique et d'eau disponibles, pour la même intensité lumineuse et la même température, une même quantité de chlorophylle peut être

utilisée de façons bien différentes. C'est ainsi qu'une molécule de chlorophylle met en œuvre, par heure, dans les conditions les plus favorables :

Dans de vieilles feuilles d'automne d'Ampelopsis quinquefolia, 18 molécules d'acide carbonique.

Dans de jeunes feuilles d'automne d'Ampelopsis quinquefolia, 164 molécules d'acide carbonique.

Dans des feuilles d'été de Sambucus nigra, 135 molécules d'acide carbonique.

Dans des feuilles d'été de Sambucus nigra, variété aurea, 2.463 molécules d'acide carbonique.

Dans des feuilles étiolées de Phaseolus vulgaris, 2.736 molécules d'acide carbonique.

De telles différences ne peuvent, d'après Willstätter et Stoll, être dues qu'à une enzyme du protoplasma. Cette interprétation paraît du reste confirmée par l'échec de toutes les tentatives de reproduction de l'assimilation au moyen de chlorophylle isolée, séparée de la matière vivante. On sait d'ailleurs que des atteintes bénignes à la structure de la cellule suppriment l'assimilation.

Cette interprétation paraît encore corroborée par les observations de Molisch (22). Molisch a remarqué que des feuilles de diverses espèces, tuées par dessiccation ou congélation, conservent à un léger degré la faculté d'assimiler l'acide carbonique ; mais les mêmes feuilles, tuées par immersion dans l'eau chaude, par dessiccation trop rapide ou par exposition prolongée à l'éther, perdent leur faculté d'assimiler. Ces faits conduisent à penser à une activité diastasique, puisque les façons de tuer la feuille qui amènent une destruction de la capacité d'assimilation sont celles qui tuent les diastases, tandis que la dessiccation ou la congélation, pratiquées avec précaution, respecteraient les enzymes.

En résumé, le processus d'assimilation, selon Willstätter et Stoll, consisterait en toute une série de réactions successives de genres variés. Les deux phases essentielles seraient l'une photochimique, l'autre biochimique se produisant dans l'obscurité avec intervention d'une enzyme.

Cette théorie peut paraître compliquée, mais les faits eux-mêmes sont singulièrement complexes. Elle a le grand mérite d'être basée sur des recherches effectuées sur le végétal vivant, tandis que de nombreuses théories émanent de savants comme résultats de recherches où la plante ne joue aucun rôle. Ces chimistes se basent sur des expériences où des sucres sont produits à partir d'acide carbonique, sans le concours de la cellule vivante ou du protoplasma. Mais le fait que la synthèse du sucre à partir d'acide carbonique est possible *in vitro* ne prouve nullement que le cours de la synthèse soit le même *in vivo*. C'est ainsi qu'on peut imaginer un procédé de synthèse où la lumière ne jouerait aucun rôle : transformation de l'acide carbonique en aldéhyde formique, par la méthode de Fenton, au moyen de magnésium, puis, comme nous l'avons montré plus haut, transformation du formol en sucres.

(22) Voir Walter Stiles, *Scientia*, 1927, t. 41, p. 122.

Un tel procédé ne saurait certes pas être identique aux phénomènes naturels. Pourtant, dans certaines expériences *in vitro*, des analogies troublantes se sont révélées avec les caractères de l'assimilation chlorophyllienne.

III. — LA PHOTOSYNTHÈSE DES SUCRES « IN VITRO ».

Tandis que Willstätter et Stoll attribuaient à la chlorophylle un rôle chimique dans l'assimilation de l'acide carbonique, la tendance actuelle est de ne considérer la chlorophylle que comme un sensibilisateur optique.

Le rôle sensibilisateur que peut jouer la chlorophylle a été mis en évidence par Edmond Becquerel dans une expérience bien connue. Si l'on fait agir un spectre continu sur du collodion humide ou sec, préparé avec du bromure ou de l'iodure d'argent et additionné de chlorophylle, on obtient une image spectrale plus étendue que celle que fournit le collodion non additionné de chlorophylle. Les bandes actives sur le collodion additionné de chlorophylle possèdent les mêmes limites que les bandes d'absorption caractéristiques de la chlorophylle. L'absorption de la lumière par la chlorophylle détermine donc la décomposition de la couche sensible. On sait du reste maintenant sensibiliser les plaques photographiques à l'aide d'un grand nombre de matières colorantes.

On connaît actuellement beaucoup de réactions sensibilisées, et par les corps les plus divers, chlore, brome, iode, sels de fer, sels d'uranyle, oxyde de zinc, vapeur de mercure, etc. (23). Mais, nous l'avons déjà dit, le mode d'action des sensibilisateurs est encore mal connu ; on suppose le plus souvent que le sensibilisateur déclenche, sous l'action de la lumière, une série de réactions chimiques, à la fin desquelles il est lui-même régénéré. On en reviendrait ainsi à attribuer à la chlorophylle un rôle chimique lors de l'assimilation, et il faut bien reconnaître que le terme « sensibilisateur optique » ne fait que masquer notre ignorance ; il désigne une certaine aptitude d'un corps, sans rien présumer de son mode d'action.

A. — Synthèse photochimique des sucres a partir d'acide carbonique.

De même que c'est la chlorophylle qui, dans la plante, absorbe la lumière utilisée à la photosynthèse, de même la présence de sensibilisateurs optiques est nécessaire à la synthèse photochimique *in vitro* des sucres à partir de l'acide carbonique. L'acide carbonique seul n'absorbe en effet que les radiations ultra-violettes de grande fréquence ; il ne peut donc être directement décomposé par la lumière visible.

Il semble que F. L. Usher et J. H. Priestley (24) soient les pre-

(23) Sur la sensibilisation photochimique, voir, entre autres, A. Berthoud, Rapport au troisième Conseil de Chimie Solvay, 1928, et R. O. Griffith et A. Mc Keown, Photoprocesses in gaseous and liquid systems (chapitre XI), Londres 1929.

(24) *Proc. Roy. Soc. London* B., 1911, t. 84, p. 101.

miers, en 1911, à avoir soumis une solution aqueuse d'acide carbonique à l'action de la lumière ultra-violette. Après une journée d'éclairement par une lampe à mercure en quartz, il apparaît une quantité facilement décelable d'aldéhyde formique, principalement sous forme polymérisée. Déjà Bach (25), en 1893, avait été amené à supposer la formation d'aldéhyde formique lors de l'exposition à la lumière solaire d'une solution aqueuse d'acide carbonique en présence d'acétate d'uranyle. De même, en présence de substances colloïdales inorganiques, comme les hydrates de fer ou d'uranium, B. Moore et T. A. Webster (26) réussirent en 1913 à déceler la présence de formaldéhyde sous l'action de la lumière solaire.

Les quantités de formaldéhyde ainsi produites sont faibles et cette synthèse photochimique de l'aldéhyde formique a même été contestée. C'est qu'il s'agit là d'expériences très délicates, qui ne réussissent que dans certaines conditions mal définies. Certaines des radiations émises par la lampe à mercure sont vraisemblablement susceptibles de détruire l'aldéhyde formique que d'autres radiations ont contribué à former. Il est même maintenant permis de penser que l'aldéhyde formique lui-même résulte de la décomposition photochimique de sucres directement formés par l'action de la lumière sur l'acide carbonique.

E. C. C. Baly et ses collaborateurs (27) ont en effet découvert en 1927 que, lorsqu'on fait passer un courant de gaz carbonique dans de l'eau irradiée par une lampe à mercure en quartz et contenant en suspension des corps solides, comme l'alumine, les carbonates basiques d'aluminium, de zinc ou de magnésium, on obtient, après filtration, évaporation et extraction par l'alcool méthylique, de petites quantités de corps présentant les caractères des oses.

Si la matière en suspension est colorée, tels les carbonates de nickel ou de cobalt, il y a encore formation de sucres lorsque, à la lumière ultra-violette on substitue la lumière visible d'une lampe ordinaire à filament de tungstène. Les rendements obtenus sont même meilleurs que dans les cas précédents, car on évite la décomposition des glucides par la lumière ultra-violette.

Ainsi, pour la première fois, on a réussi à préparer des glucides à partir de l'acide carbonique et sous l'action de la lumière visible, comme cela a lieu dans les plantes. Ce résultat a permis à E. C. C. Baly de proposer un mécanisme nouveau de l'assimilation chlorophyllienne et d'expliquer, en particulier, pourquoi la lumière visible suffit à provoquer une réaction qui nécessite un apport d'énergie de beaucoup supérieur à celui de ses photons.

Les actions de surface.

Les expériences de E. C. C. Baly démontrent le rôle prédominant joué par les actions de surface. L'acide carbonique, pour pouvoir

(25) *C. R.*, 1893, t. **116**, p. 1145.
(26) *Proc. Roy. Soc. London*, B., 1913, t. **87**, p. 168.
(27) *Proc. Roy. Soc. London*, A., 1927, t. **116**, p. 197, 212 et 219; A, 1929, t. **122**, p. 393.

être décomposé par la lumière, doit au préalable avoir été adsorbé par un corps convenable mis en suspension.

L'énergie nécessaire à la synthèse photochimique des glucides serait, d'après E. C. C. Baly, apportée en deux parts. Il y aurait d'abord de l'énergie fournie à l'acide carbonique par le phénomène d'absorption même. L'acide carbonique subirait ainsi une véritable activation, et ce premier apport d'énergie serait suffisant pour que la lumière puisse ensuite provoquer la transformation en ose. Il y aurait donc successivement intervention d'énergie superficielle et d'énergie lumineuse.

Cette intervention de l'énergie superficielle n'a rien qui doive surprendre. L'énergie superficielle intervient certainement dans un très grand nombre de catalyses par coutact. On connaît du reste des exemples de réactions, apparemment endoénergétiques, provoquées par des phénomènes de contact, comme la fameuse expérience de César Becquerel, qui date d'il y a plus de soixante ans (28).

On sait que, par mélange d'une solution d'un sel cuivrique et d'une solution d'un sulfure alcalin, il précipite du sulfure cuivrique. Pourtant, en faisant diffuser l'une vers l'autre les deux solutions à travers des fentes capillaires pratiquées dans la paroi d'un tube à essai, Becquerel vit apparaître, lorsque les fentes sont très fines, non pas du sulfure cuivrique, mais des dendrites de cuivre, qui se déposaient en quantité sur la paroi du tube baignée par la solution du sel de cuivre. Ainsi des actions de surface paraissent provoquer la dissociation du sulfure de cuivre.

D'où provient l'énergie cédée par la surface au corps qu'elle absorbe ? Dans les expériences de E. C. C. Baly, les carbonates ne sont actifs que s'ils ont au préalable été chauffés de 20 à 30 minutes entre 120 et 140 degrés ou mieux éclairés 30 minutes à la lumière ultra-violette en agitant. Ainsi l'énergie cédée par le corps coloré lors de l'adsorption doit lui être restituée par la lumière.

La lumière interviendrait donc en deux fois lors de la synthèse des oses, une première fois pour activer la surface du corps coloré, une deuxième fois pour décomposer indirectement l'acide carbonique préparé à la destruction par l'adsorption.

Tel serait aussi le processus de l'assimilation chlorophyllienne. Certains faits avaient en effet déjà conduit à penser que l'assimilation chlorophyllienne mettait en jeu des phénomènes de surface sur les grains de chlorophylle. C'est ainsi que O. Warburg (29) a trouvé que l'assimilation est empêchée par les éléments qui sont adsorbés par la cellule et en raison même de cette adsorption.

En fait, des analogies fort troublantes apparaissent entre les résultats de E. C. C. Baly et certains caractères du phénomène d'assimilation, par exemple les phénomènes de fatigue qui se manifestent lorsque l'intensité lumineuse devient très grande. La photosynthèse, aussi bien *in vivo* que *in vitro*, est faible lorsque

(28) Voir à ce sujet Pierre Girard, Rapport au troisième Conseil de Chimie Solvay, 1928.

(29) Voir l'article « Photochemie » de E. Warburg, p. 653 de *Handbuch der experimental Physik*, t. 18, Leipzig, 1928.

l'intensité de l'éclairement est faible; elle croît de façon uniforme lorsque l'intensité augmente, jusqu'à ce que des phénomènes de fatigue apparaissent quand l'intensité devient trop grande. E. C. C. Baly les attribue dans les deux cas à un empoisonnement de la surface par l'oxygène abondamment dégagé.

Mais l'analogie la plus remarquable est l'influence thermique.

L'influence thermique.

Les variations de température ont une influence marquée sur l'assimilation chlorophyllienne.

Il existe une température minimum au-dessous de laquelle l'assimilation cesse. Cette température est très variable suivant les espèces végétales. L'assimilation ne commence guère que vers — 5° pour les plantes tropicales. Dans nos régions, elle peut se manifester encore à des températures très basses, auxquelles les échanges gazeux respiratoires ont par contre cessé, — 35° chez le Picea excelsa, — 40° chez le Juniperus, — 25° à — 37° chez certains lichens.

Si l'on fait croître régulièrement la température à partir du minimum, l'assimilation augmente progressivement. L'assimilation est une des réactions photochimiques dont le coefficient thermique est le plus élevé; ainsi, dans les conditions usuelles, la vitesse double lorsque la température passe de + 20° à + 30°. Mais il y a une température optimum, au delà de laquelle l'assimilation diminue brusquement Si la température s'élève trop, elle peut déterminer la mort des cellules.

Les déterminations les plus précises de cette température optimum semblent avoir été effectuées par Sir Jagadis Chunder Bose, qui a suivi l'assimilation par la mesure du dégagement d'oxygène des plantes aquatiques (30).

Le point optimum se place généralement au-dessus de 30°. Ainsi, dans un cas typique, l'activité, qui était de 337,5 mm³ d'oxygène dégagé par heure à 28°,3, atteignit 416,3 mm³ à 30°,5; à une température supérieure à 30°,5 l'activité déclina; elle n'était plus que 386 mm³ à 32°,8 (*fig.* 1). Le point optimum varie un peu suivant l'intensité lumineuse et suivant les saisons; il peut descendre en hiver à 28°, tandis qu'en été il est aux environs de 33°.

La vitesse de formation des glucides est également fonction de la température dans les expériences de E. C. C. Baly et N. R. Hood. On a porté sur la courbe de la figure 2 les quantités de glucides formées, dans les mêmes conditions, à diverses températures. On retrouve ici encore une température optimum; sa valeur 31° est précisément égale à la valeur moyenne trouvée pour l'optimum d'assimilation chez les plantes.

Cette température de 31° serait, dans la théorie de E. C. C. Baly, celle à laquelle le plus grand nombre de molécules d'acide carbonique subit l'activation par adsorption. Puisque la même valeur se

(30) La physiologie de la photosynthèse, par sir Jagadis Chunder Bose, traduit par J. et M. L. Dufrenoy, Paris, 1927.

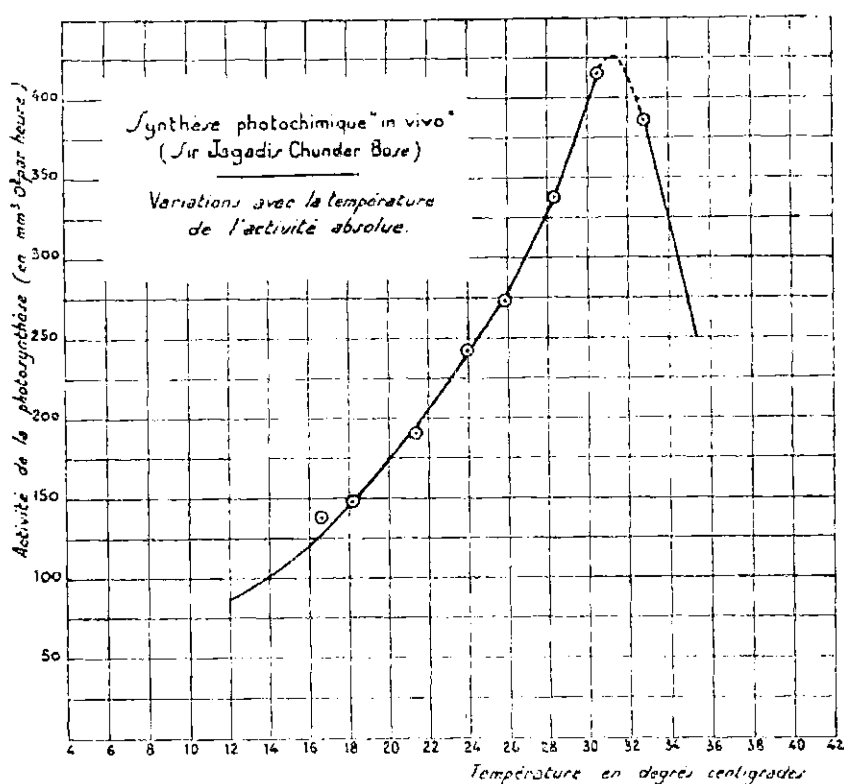


Fig. 1.

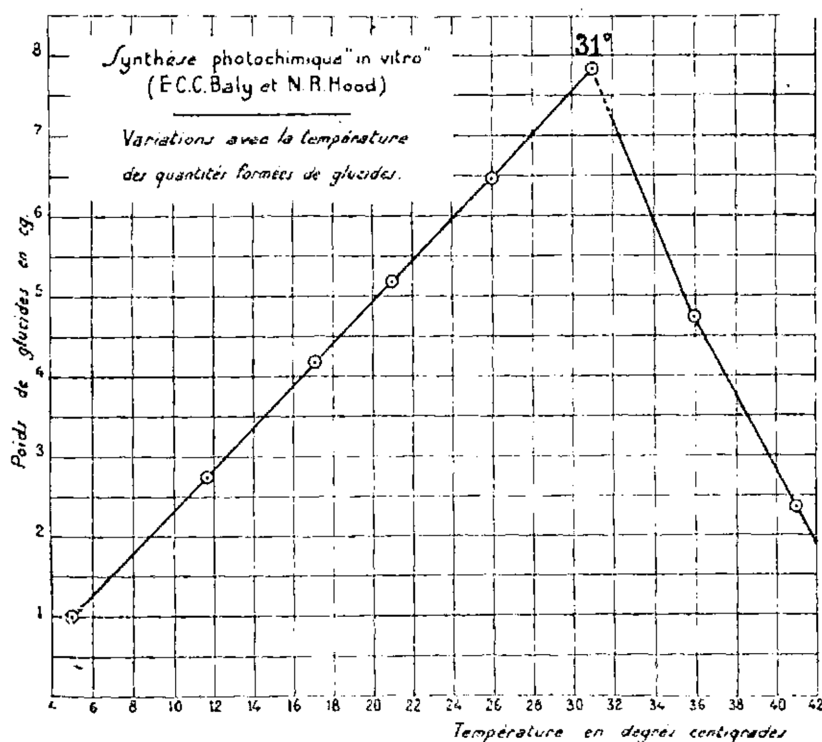


Fig. 2.

retrouve dans des systèmes aussi différents qu'une feuille et une suspension de carbonate de nickel, il semble logique de la considérer comme caractéristique de l'acide carbonique lui-même.

Précisément cette température est, à très peu près, la température critique du gaz carbonique, c'est-à-dire la température au-dessus de laquelle il devient impossible de liquéfier le gaz carbonique, quelle que soit la pression exercée, et l'on peut concevoir que les propriétés d'un corps adsorbé subissent une brusque variation quand on franchit sa température critique.

Les expériences très intéressantes de E. C. C. Baly suggèrent donc des idées nouvelles sur le mécanisme de l'assimilation chlorophyllienne. Mais il reste à expliquer pourquoi la synthèse photochimique *in vitro* des glucides n'est pas possible quand on utilise la chlorophylle et pourquoi il faut recourir à des carbonates colorés. Peut-être dans la plante le rôle du carbonate de nickel est-il joué par le carbonate de chlorophylle ou même par un dérivé carboxylé. L'échec des tentatives *in vitro* serait dû à la décomposition par l'eau du carbonate de chlorophylle en phéophytine et carbonate de magnésium. Ainsi une transaction apparaît peut-être possible entre la théorie de E. C. C. Baly et les théories chimiques comme celle de Willstätter et Stoll. Il faudrait alors faire intervenir dans l'assimilation à la fois des réactions chimiques, des facteurs protoplasmiques, des phénomènes d'absorption et des transformations photochimiques.

Nous allons, pour terminer, donner quelques indications sur les méthodes de synthèse photochimique des glucides basées soit sur la photolyse de l'aldéhyde formique, soit sur la réduction par l'hydrogène des oxydes du carbone. Ces méthodes présentent de l'intérêt en elles-mêmes et pour la chimie des oses, mais n'apparaissent plus maintenant que de peu d'utilité pour la compréhension de l'assimilation chlorophyllienne.

B. — Synthèse photochimique des sucres a partir d'aldéhyde formique.

Nous avons déjà montré comment l'aldéhyde formique servait de base à la synthèse des oses et comment les résultats obtenus s'interprétaient aisément par l'hypothèse de la formation transitoire du groupement oxyméthylène. Il est probable que ce groupement doit aussi apparaître par activation de l'aldéhyde formique au moyen de la lumière et rendre ainsi possible la synthèse photochimique des oses.

Déjà Berthelot et Gaudechon avaient reconnu qu'une solution aqueuse concentrée d'aldéhyde formique est décomposée par les radiations d'une lampe à mercure avec production d'oxyde de carbone et d'hydrogène, en volumes à peu près égaux, avec environ 10 0/0 de méthane et de gaz carbonique (31).

Pribram et Franke (32) observèrent que le dégagement gazeux s'accompagne d'une condensation de l'aldéhyde formique en substances douées de propriétés fortement réductrices. Ce résultat fut confirmé par divers chercheurs. La présence d'aldéhyde glycolique

(31) *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1692 et 1912, t. **154**, p. 1803.
(32) *Berichte deutsch. chem. Ges.*, 1911, t. **44**, p. 1035.

et de produits de poids moléculaire plus élevé put être mise en évidence.

Mais E.C.C. Baly a réussi à préparer de grandes quantités de sucres réducteurs en exposant des solutions aqueuses d'aldéhyde formique en présence de carbonate de calcium aux radiations d'une lampe à mercure en quartz. Après concentration on obtient des sirops visqueux à goût sucré, analogues à ceux que E. C. C. Baly a pu aussi préparer à partir de l'acide carbonique. Ces sirops ont été étudiés par James Irvine et le Dr Francis (33), qui purent mettre en évidence la présence de glucose et de fructose, et même celle de glucides complexes de la nature des holosides; il semble que ce soit la première fois que des composés de cette nature soient signalés dans une synthèse chimique.

Il est d'ailleurs probable que les oses sont présents en très grand nombre dans les produits de la condensation photochimique de l'aldéhyde formique. J. Houben et Walter Fischer y ont signalé la présence de pentoses (34).

A. K. Bhattacharya et N. R. Dhar (35) ont reconnu que ces réactions de condensation pouvaient se faire à la lumière solaire, en employant de l'oxyde de zinc comme sensibilisateur optique.

Ainsi la photolyse de l'aldéhyde formique fournit des produits analogues à ceux qui prennent naissance dans les plantes, le seul point commun entre les deux mécanismes semblant être la production intermédiaire du groupement oxyméthylène.

C. — La réduction photochimique des oxydes du carbone par l'hydrogène.

Marcelin Berthelot (36), il y a plus de soixante ans, invoqua le rôle possible de l'hydrogène dans l'assimilation chlorophyllienne. Pour lui, sous l'action de la lumière, l'eau devait passer à l'état d'hydrogène, l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone, et ces deux corps, ainsi réduits, réagissant l'un sur l'autre à l'état naissant, devaient engendrer tous les composés naturels.

En fait, Stoklasa et Zdobnicky (37) ont publié en 1911 que, lorsque l'hydrogène à l'état naissant réagit, sous l'action de la lumière ultraviolette, sur du gaz carbonique, il y a production d'aldo- et de cétohexoses. Mais l'acide carbonique se trouvait en présence de potasse caustique, l'hydrogène naissant étant dû à l'action d'alliage de Devarda ou de composés ferreux, et l'on peut, dans ces conditions, se demander si le rôle de l'hydrogène n'était pas seulement d'éviter l'oxydation des sucres produits par la photolyse du bicar-

(33) Voir l'article de E. C. C. Baly, *Nature*, 1928, t. **122**, p. 207.

(34) *Chemisches Zentralblatt*, 1928, t. **99**, I, p. 2486.

(35) *Journ. Indian chem. Soc.*, 1927, t. **4**, p. 299.

(36) Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique, p. 180.

(37) *Monatshefte f. Chemie*, 1911, t. **32**, p. 53; *Biochem. Ztschr.*, 1911, t. **30**, p. 433. Ces travaux ont été critiqués par W. Lob, *Biochem. Ztschr.*, 1911, t. **34**, p. 358 et 1912, t. **43**, p. 434.

bonate de potassium. En effet Mezzadrolli et Vareton (38) ont noté récemment la production directe de sucres par éclairement de solutions de carbonates ou bicarbonates alcalins ou alcalinoterreux, et leur destruction rapide par oxydation (39).

D'autre part, les travaux de E. C. C. Baly lui ont permis d'établir que, dans la synthèse photochimique des sucres à partir d'acide carbonique, la présence de substances réductrices ne joue aucun rôle, seules les actions de surface ayant une influence prépondérante. On sait par ailleurs que la présence d'oxygène paraît indispensable à l'assimilation chlorophyllienne. Il semble difficile dans ces conditions d'établir un lien direct entre les phénomènes naturels et la réduction photochimique des oxydes du carbone par l'hydrogène.

C'est Daniel Berthelot et Henry Gaudechon (40) qui, en 1910, ont les premiers étudié l'action de la lumière sur un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone. L'ultra-violet solaire est incapable, même en une année, de réaliser une combinaison; bien au contraire, dans ces conditions, l'aldéhyde formique est décomposé en hydrogène et oxyde de carbone. Mais. en enfermant le mélange gazeux dans une éprouvette en silice retournée sur du mercure et en l'exposant aux radiations d'une lampe à mercure, Berthelot et Gaudechon observèrent la production d'aldéhyde formique, qui se polymérisait. Dans les mêmes conditions, il y a aussi réaction entre l'hydrogène et le gaz carbonique.

En réalité, dans ces expériences, la vapeur de mercure intervient comme sensibilisateur optique, ainsi que Marshall et Taylor (41) l'ont établi en 1925. On sait en effet depuis 1922, grâce aux expériences de Cario et Franck (42), que l'hydrogène, soumis en présence de vapeur de mercure à l'action de la radiation 2536 angströms de l'arc au mercure. acquiert des propriétés réductrices très marquées; il devient. par exemple, capable de réduire. à la température ordinaire. des oxydes métalliques, comme l'oxyde de cuivre. Il semble que les atomes de mercure, activés par la lumière qu'ils absorbent, deviennent capables, lors de rencontres avec une molécule d'hydrogène, de la dissocier en atomes. soit par transfert direct d'énergie, soit grâce à la production intermédiaire d'hydrure de mercure. Quoi qu'il en soit, l'activité de l'hydrogène, ainsi excité. se manifeste dans un nombre considérable de cas.

Frankenburger (43) a fait, en 1930, une étude expérimentale très poussée de la réduction photochimique de l'oxyde de carbone par l'hydrogène activé en présence de vapeur de mercure, sous l'action de la radiation 2536 angströms. Il a pu établir par des procédés

(38) Chimie et Industrie, VIIIe Congrès de Chimie industrielle, février 1929, p. 687.

(39) Sur la photolyse des solutions de bicarbonate de sodium, voir aussi les tout derniers travaux de G. GOPALA RAO et N. R. DHAR, *Journ. physical Chemistry*, 1931, t. **35**, p. 1424.

(40) *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1170 et 1690; 1912, t. **154**, p. 1805.

(41) *Journ. physical Chemistry*, 1925, t. **29**, p. 1140 et 1926, t. **30**, p. 1078 et 1634.

(42) *Ztschr. Physik*, 1922, t. **11**, p. 161.

(43) *Ztschr. Elektrochemie*, 1930, t. **36**, p. 757.

optiques la nature des produits de la réactiou ; il se fait à la fois de l'aldéhyde formique et du glyoxal. Le rendement quantique en groupements aldéhydiques est compris entre 1 et 1.5.

De telles expériences, par la petitesse même des quantités de substances qui s'y transforment, sembleraient ne présenter encore qu'un intérêt théorique. Pourtant, d'après certains brevets, il serait possible d'en faire des réactions industrielles. C'est ainsi que l'I. G. Farbenindustrie (44) propose de soumettre un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, c'est-à-dire pratiquement du gaz à l'eau, à l'action du rayonnement émis par le passage de la décharge électrique dans des vapeurs métalliques, pour produire des aldéhydes, en particulier de l'aldéhyde formique. De même, en soumettant du gaz à l'eau à l'action de l'effluve, Adolf Koenig (45) a obtenu des produits variés, solides, liquides et gazeux, pouvant renfermer jusqu'à 77 0/0 d'aldéhyde formique. Signalons enfin, dans un ordre d'idées un peu différent, qu'un brevet de la Gutehoffnungshütte Oberhausen Akt. Ges. (46) annonce que, par action de décharges électriques de haute fréquence (400.000 périodes), sous une différence de potentiel de 80.000 volts, sur un mélange de méthane et d'oxygène en présence de catalyseurs, argent ou oxyde de cuivre, on peut obtenir 350 grammes d'aldéhyde formique par mètre cube de méthane. Et nous avons vu plus haut qu'on peut transformer les solutions d'aldéhyde formique en sucres par la lumière ultra-violette.

Ainsi des possibilités nouvelles apparaissent, qui, pour la première fois, feraient intervenir dans la grande industrie des réactions photochimiques. L'échéance est-elle proche ou lointaine? Frankenburger (47), Directeur des laboratoires de recherches des usines d'Oppau, ne cache pas que la lumière est actuellement une forme trop chère d'énergie, que les installations photochimiques sont à la fois extrêmement coûteuses et encombrantes. Par suite, il semble encore bien difficile à l'industrie de faire concurrence à l'agriculture dans le domaine de la synthèse photochimique des glucides.

***

Nous avons essayé de montrer quelques aspects des problèmes de tous genres que pose la synthèse photochimique des glucides. Dans un domaine aussi vaste, nous avons dû passer sous silence des travaux de grande importance; du moins voudrions-nous laisser l'impression que ce qui reste à faire est immense. C'est sans doute en pensant à des sujets aussi vastes que André Job écrivait en 1908 :

« Un long avenir est encore promis à la chimie, un développement fécond lui est assuré, — surtout si, trouvant dans la physique un instrument et un guide, elle cherche dans la biologie son application et son modèle ».

(44) Brevet français, n° 649.295, 14.11.1927, 20.12.1928.
(45) *Chemisches Zentralbatt.*, 1926, t. 97, II, p. 2134.
(46) Brevet français, n° 684.969, 14.11.1929 ; 3.7.1930.
(46) *Ztschr. angew. Chemie*, 1930, t. 43, p. 797.

Assemblée générale de Juin 1931.

Comme l'an dernier, la Société chimique de France s'est associée à la Société de chimie biologique pour organiser, à l'occasion de l'Assemblée générale de juin et du banquet annuel de la Société chimique, une série de conférences.

Celles-ci, au nombre de trois, ont remporté le plus vif succès. Le mardi 9 juin, à 20 h. 30, M. le Professeur C. NEUBERG, Directeur du Kaiser Wilhelm Institut für Biologie de Berlin, fit à la Faculté de Médecine une conférence très applaudie sur les processus de dégradation des sucres par fermentation. *

Le 10 juin, M. le Professeur FERNANDEZ, Recteur de la Faculté de Pharmacie de Madrid, fit à 17 h. 30, dans le grand amphithéâtre de la Société chimique, un très bel exposé de ses vues sur la chimie des ferments.

Enfin le vendredi 12 juin, à 20 h. 30, M. le Professeur H. STAUDINGER, de l'Université de Freiburg im Brisgau, traita brillamment de la chimie des corps fortement polymérisés.

Le banquet eut lieu le mercredi 10 juin et réunit une brillante assemblée, parmi laquelle on remarquait les Conseillers d'Ambassade d'Allemagne et d'Espagne et de nombreuses personnalités scientifiques et industrielles.

M. le PRÉSIDENT, le Professeur M. DELÉPINE, y prit la parole en ces termes :

Messieurs les Conseillers d'Ambassade,

Mesdames,

Messieurs,

Mon cher collègue Fernandez, c'est avec plaisir que la Société chimique de France a appris votre acceptation de venir pour quelques heures être notre hôte et notre conférencier. Nous avons été tout à l'heure ravis de vous entendre. Chacun de nous s'est convaincu que si telle était votre virtuosité dans l'expression de votre pensée en une langue étrangère, votre éloquence dans votre langue maternelle devait être bien persuasive, et nous avons envié vos élèves de recevoir un enseignement si vivant. Vous avez bien voulu distraire de vos méditations un fragment du plus haut intérêt et nous en confier la quintessence. Nous avons été très flattés de l'honneur que vous avez accordé à notre Société et nous vous en remercions bien vivement.

Il m'est agréable, en tant qu'ex-professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, de saluer en vous un éminent confrère de la Faculté de Pharmacie de Madrid, je dirai même un chef, puisque vous en êtes le Doyen.

* Cette conférence sera publiée dans le *Bulletin de la Société de Chimie biologique.*

Enfin, je salue aussi en vous l'un des principaux organisateurs du prochain Congrès de Chimie pure et appliquée qui doit se tenir à Madrid en 1932. Nous formulons des vœux bien sincères pour le succès de cette réunion et nous remercions votre pays de l'hospitalité qu'il va nous donner.

Bien entendu, sur mes lèvres viendraient également des éloges de M. le professeur Neuberg, mais c'est là terrain prohibé et je remets ce soin à plus éloquent que moi, à mon ami Desgrez. Il me sera pourtant permis d'exprimer toute la satisfaction de la Société chimique de France que la Société de chimie biologique ait bien voulu faire coïncider sa réunion solennelle avec la nôtre, et que nous ayons ainsi le grand plaisir de voir nos sociétés associer de plus en plus intimement leurs efforts pour un but commun, le développement de la Science chimique, qu'elle soit minérale, organique, industrielle, biologique, analytique, etc.

Nous sommes très reconnaissants à Messieurs les Ambassadeurs d'Espagne et d'Allemagne d'avoir bien voulu déléguer leurs conseillers à notre banquet.

Messieurs, nous vous prions de transmettre à leurs Excellences l'expression de nos sentiments de gratitude. Nous sommes très touchés de l'intérêt qui nous est ainsi témoigné ; les occasions de se connaître sont précieuses, parce qu'elles créent les moyens de s'estimer et d'élargir peu à peu le cercle d'amitiés utiles aux intérêts réciproques de nos pays.

C'est avec une joie toute cordiale que nous voyons avec nous les délégués des Sociétés sœurs de la nôtre ou des associations dont nous aimons à être entourés.

M. le professeur Dubrisay, président de la Société de chimie physique ;

M. Jean Faure, président du Syndicat des produits pharmaceutiques ;

M. Matignon, vice-président de la Société de chimie industrielle ;

M. Pique, représentant de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie.

Je devrais y ajouter le président de la Société de Pharmacie de Paris, mais il n'est autre que M. Ernest Fourneau, présent ici à un titre bien plus cher pour nous, puisqu'il est notre secrétaire général depuis de longues années. Au passage, je souligne toute la reconnaissance que lui doit la Société pour son infatigable dévouement ; le président lui doit encore bien plus que vous tous, et je me demande ce qu'il deviendrait sans l'appui amical et constant de son secrétaire général.

Nous saluons avec plaisir M. le doyen Radais de la Faculté de Pharmacie de Paris qui est venu se joindre à nous pour fêter son collègue en décanat de l'Université de Madrid, et nous lui associons notre président d'Honneur, M. Béhal.

Nous sommes heureux de la présence parmi nous, de nos collègues étrangers, MM. Titoff, Seidell, dont nous osons à peine dire qu'ils sont étrangers, MM. Tchitchibabine, Bruni et Staudinger que nous avons eu l'agrément de rencontrer à Paris. Nous remercions

à l'avance M. Staudinger de nous consacrer la soirée de vendredi.

Nous saluons les représentants de l'Industrie française : MM. Justin Dupont, Delange, de Laire, Méker, Noel, Thesmar, qui ont bien voulu nous accompagner ce soir, pour marquer qu'ils n'oublient pas les liens qui rattachent les applications aux doctrines de science pure.

Mesdames, Messieurs,

Avant de vous dire quelques mots de l'année qui vient de s'écouler, permettez-moi de rappeler avec tristesse les épreuves que la Société chimique a subies depuis notre dernière réunion. Au début d'août dernier, nous apprîmes avec consternation la mort de Le Bel; l'éloignement de nombre d'entre nous alors en vacances, nous a empêchés de lui rendre, en l'accompagnant à sa dernière demeure, un hommage qui était au fond de nos cœurs; nous avons eu heureusement en M. Urbain, qui était présent, le plus légitime et le plus éloquent panégyriste du grand savant qui disparaissait. C'est pour nous une consolation que les adieux qu'il était de notre devoir d'adresser à notre illustre président l'aient été par un de ses amis, un fervent admirateur. C'est aussi pour la Société chimique une juste fierté que quelques années auparavant, elle ait célébré le cinquantenaire du carbone asymétrique par une fête qui, pour modeste qu'elle ait été, n'en avait pas moins provoqué, envers Le Bel, les témoignages d'une admiration unanime des savants du monde entier.

Je n'ai pas à vous développer la grandeur des découvertes de Le Bel, mais il est de mon devoir de vous révéler une autre face de son amour de la Science. Déjà, vous savez que de son vivant, il nous avait donné une première fois 10.000 francs pour un prix qui attend d'être décerné ; une deuxième fois, 50.000 francs, sans conditions, pour les besoins de la Société. Or, voici que peu de jours après la mort de Le Bel, M. Freundler m'informait que nous étions désignés comme légataire de sa fortune entière, à part quelques menus dons à diverses personnes.

Ce legs comportait une obligation importante, celle d'entretenir, dans la maison même de Le Bel, un laboratoire qui devra être doté de 80.000 francs par an. Le désir de conserver au sein de la Société le nom de Le Bel, engagea le Conseil à ne pas s'arrêter aux inconvénients que pouvait éventuellement présenter cette charge, et elle accepta le legs. Toutefois, il y avait dans cette acceptation un regret assez légitime ; c'était celui de laisser, d'après les lois en vigueur, près de 40 0/0 au fisc, à titre de droits de succession, les Sociétés, à part celles qui sont reconnues comme étant uniquement de bienfaisance, devant être considérées vis-à-vis du testateur comme des héritiers étrangers. Cela rognait singulièrement notre héritage et nous permettait difficilement de remplir l'obligation fondamentale que je vous ai rappelée.

Dans des temps antérieurs, quelques efforts avaient été déjà tentés, par exemple par la Confédération des travailleurs intellectuels, pour atténuer les prélèvements fiscaux, mais sans

résultat. M. E. Borel, que je suis heureux de saluer ici, et de remercier, devant notre cas très typique, déposa un projet de loi qui nous aurait exonérés de toute redevance. M. Ducos nous promit son appui pour le faire admettre. Mais, finalement, il fut tout simplement introduit à la Chambre des Députés, dans la loi de finances, une modification des droits antérieurs qui ramenait à 10,8 0/0 les redevances à percevoir. Cette excellente mesure remonte sans doute à des interventions antérieures qui n'aboutirent que cette année.

Toutefois, cela ne faisait pas encore tout à fait notre affaire, les lois n'ayant pas d'effet rétroactif. Heureusement quelques-uns d'entre nous curent, dans les quelques jours dits de « navette du budget », le temps d'intéresser à notre cause MM. les sénateurs Charabot, Mounié, Caminade, Le Moignic, Strauss, et nous eûmes la satisfaction de voir défendre par notre collègue et sénateur Tissier un amendement légitime, étendant la réduction de taux prévue aux successions non encore approuvées par le Conseil d'État, et c'était notre cas. Cet amendement est resté dans la loi de finances, de sorte que nous eu profiterons. Que tous les sénateurs que je viens de nommer, auxquels j'ajoute mon ami Vincent, député, reçoivent l'expression de la gratitude de la Société chimique entière. Certes, nous ne doutions pas de leur sympathie à l'égard des sciences, mais nous sommes heureux de les féliciter de leur efficace intervention.

J'ai la satisfaction de vous annoncer que le Conseil d'Etat donnera certainement son approbation à l'acceptation de l'héritage de Le Bel par la Société chimique.

Vous voudrez bien aussi avec moi remercier M. Freundler, exécuteur testamentaire, qui nous a aidés dans notre tâche avec le plus grand dévouement. Et je vous demande enfin une part de vive sympathie envers les héritiers naturels de Le Bel, MM. Herrenschmidt. Nous avons trouvé auprès d'eux un appui constant pour abréger nos démarches, officielles ou non. Qu'ils soient absolument convaincus que les sentiments de la Société chimique seront tout de piété et d'affectueuse reconnaissance à l'égard du grand bienfaiteur que fut Le Bel, leur oncle.

Les dispositions testamentaires de Le Bel indiquaient que le laboratoire prévu serait dirigé par M. Freundler, M. Cotton et le président du moment de la Société chimique. Nous avons profité de cette condition pour nous agréger M. Cotton, comme membre d'Honneur; nous le remercions de son concours dévoué et nous lui sommes reconnaissants d'avoir bien voulu accepter notre invitation ce soir.

Si Le Bel est disparu à un âge avancé, trop tôt encore au gré de ses admirateurs, nous ne saurions en dire autant de notre trésorier Detœuf, enlevé prématurément; après des travaux scientifiques fort distingués, exécutés auprès de son oncle, M. Béhal, il s'était tourné vers la carrière industrielle. Sa disparition brutale prive la Société d'un dévouement aussi constant que gaiement accordé.

Permettez-moi enfin d'adresser un souvenir ému à la mémoire de Henry Gall, Président de la Société de Chimie industrielle qui

faisait partie de notre Société depuis 1883, ainsi qu'à Nasini, un de nos membres d'Honneur.

Je m'excuse de rappeler des disparus au milieu d'une fête et je passe à la vie de la Société.

Vous avez vu que M. Marquis a résigné sa fonction de rédacteur en chef passée aux mains de M. Pied, d'une part, et de M. Fabre, d'autre part, en ce qui concerne les extraits de chimie biologique. Un de ces jours, nous remettrons à M. Marquis notre médaille comme un faible hommage de notre gratitude pour ses longs et dévoués services.

Au cours de l'année, nous avons élu présidents d'Honneur de notre Société MM. Béhal et Le Chatelier ; membres d'Honneur quelques collègues étrangers, M. Votocek, Haber, Willstätter. Ce sont là des hommages naturels que notre Société est heureuse de voir agréer et qui ne sont, en beaucoup de cas, que l'acquittement d'une dette envers les Sociétés des autres pays, qui tiennent à honorer les nôtres de la même façon.

Suivant le programme établi antérieurement, les conférences de chimie physique ont suivi leur développement régulier ; nos conférenciers, MM. Darmois, Croze, Allard, Dupont et Bauer nous ont donné des aperçus aussi savants que complets sur l'évolution de questions auxquelles les chimistes seront bientôt contraints de s'intéresser. Nous les remercions bien chaleureusement de leurs exposés si vivants qui ont animé les séances de notre Société. MM. Urbain et Tiffeneau doivent être satisfaits d'avoir vu remplir ce programme dont ils furent les instigateurs.

En apprenant à beaucoup d'entre nous qu'ils étaient ignorants, nos conférenciers ont montré combien certaines mises au point auraient d'utilité, et cela n'a pas été sans modifier l'esprit de notre conseil sur l'orientation du *Bulletin* ; en des réunions déjà nombreuses, une opinion au début hésitante, mais de plus en plus affermie, s'est fait jour, estimant que l'action de la Société serait bien plus efficace pour l'instruction de ses membres, si elle consacrait à ces mises au point, au besoin même à de véritables livres, traitant ces questions, l'argent qu'elle dépense pour ses extraits. L'an dernier cette idée avait été effleurée, elle a pris du corps au point que le Conseil est décidé à entrer dans cette voie.

Il y a deux ans, je disais que la documentation devenait la terreur des Sociétés. Il n'y a probablement rien à changer à cette appréciation. Le meilleur moyen de sortir de cet embarras serait indubitablement qu'un certain nombre de nations, sinon toutes, s'entendissent pour ne rédiger qu'une seule publication des extraits du monde entier. Il n'y aurait qu'un tirage dont les divers articles seraient indifféremment les uns en français, les autres en anglais, en allemand, par exemple, suivant le lieu d'origine du travail ; chaque extrait serait fourni par la nation d'où proviendrait le travail ; on l'exigerait de l'auteur, quitte à le traduire dans une des langues adoptées, mais au moins, il ne serait imprimé qu'une fois. Cela peut contrarier le lecteur, mais quand il veut recourir à un mémoire original étranger, n'est-il pas obligé de s'astreindre à le lire dans la langue de l'auteur ?

Il y aurait évidemment à résoudre la question de la langue adoptée pour la table ; mais il n'y a là rien d'impossible ; il en résulterait une économie sérieuse du temps consacré à des extraits qui, souvent, n'intéressent guère le traducteur : ce temps pourrait être reporté sur des lectures plus en rapport avec les travaux de chacun.

L'an dernier, j'avais avancé une opinion toute personnelle sur les moyens de favoriser l'essor du travail scientifique en le récompensant après sa publication, suivant sa quantité et sa valeur. C'était une forme d'aide pour les savants. Le temps a marché et il est maintenant permis d'annoncer la création d'une Caisse nationale des sciences, dont l'initiative revient principalement à M. Jean Perrin, qui nous honore de sa présence ; si cette caisse voit ses ressources s'amplifier, nul doute qu'elle ne rende des services efficaces dont la nation sera largement payée de retour. A côté de cette institution de large envergure, il nous faut mentionner le Comité national d'aide à la recherche scientifique, le fonds Schützenberger, la création de bourses du Comité des industries chimiques, qui permettront à nos jeunes gens de s'essayer dans la voie de la science, sans préoccupation immédiate des besoins quotidiens. A tous ceux qui ont pris la généreuse initiative de ces mouvements, nous gardons une vive reconnaissance. Nous y pressentons le gage d'un avenir fécond.

Mais je m'aperçois que j'abuse de votre patience. Permettez-moi pourtant, avant de terminer, d'adresser un dernier et respectueux hommage, et ce sera le meilleur, aux dames qui sont venues apporter à notre dîner annuel l'inappréciable charme de leur présence, tout spécialement à Mmes Fernandez et Staudinger, et à Mlles Neuberg.

Mesdames, Messieurs, je lève mon verre en l'honneur de notre science préférée, en l'honneur de tous ceux qui s'y adonnent, tout particulièrement en l'honneur de nos illustres conférenciers.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 24 JUILLET 1931.

Présidence de M. DELANGE.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre titulaire :

M. N. D. CONSTAN, Ph. M. professeur-adjoint à l'Université Américaine (Beyrouth),

présenté par MM. C. NEYRON et DELÉPINE.

La Société a reçu un mémoire de MM. G. DUPONT, P. DAURE et J. ALLARD sur l'effet Raman dans les composés terpéniques. I. Terpènes bicycliques. Ce mémoire paraîtra dans un prochain *Bulletin*.

La Société a reçu les livres suivants :

Leçons de chimie à l'usage des élèves de mathématiques spéciales et des étudiants des Facultés des Sciences, par A. TRAVERS. I. Chimie générale. II. Métalloïdes, VUIBERT, Paris, 1931.

Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, par A. E. van ARKEL et J. H. de BOER, S. Hirzel. Leipzig, 1931.

Un pli cacheté, n° 560, a été reçu le 15 juillet 1931, déposé par Mlle Cauquil.

Le glucide lévogyre des Asphodèles et les fructosides analogues déjà décrits.

MM. COLIN et NEYRON font connaître les propriétés essentielles du polyoside lévogyre des Asphodèles, en insistant sur la présence, à peu près certaine, du glucose dans le produit purifié, qu'il s'agisse d'un glucofructosane ou d'un mélange intime de fructosane et de glucosane. Ils comparent ensuite le corps en question à quelques-uns des glucides analogues isolés et décrits jusqu'alors.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 27 JUIN 1931.

Présidence de M. NICLOUX, *président*.

La séance de la Société chimique, Section de Strasbourg-Mulhouse, à laquelle avaient été invités nos collègues de Bâle et de Nancy, a

eu lieu le samedi 27 juin 1931, à Strasbourg, et s'est tenue : le matin à l'amphithéâtre de l'Institut de Chimie, l'après-midi à celui nouvellement installé de la Faculté de Pharmacie. En dehors des communications, un déjeuner à l'Orangerie et un thé à l'Institut de Chimie ont réuni les participants, tous très heureux de se rencontrer et de se connaître dans une atmosphère scientifique et parascientifique où n'a cessé de régner la plus parfaite courtoisie et la plus franche cordialité.

Ont pris la parole : MM. Fichter (Bâle), Travers et Aubert, Laffitte et Patry (Nancy), Battegay et Denivelle, Mondain Monval et Galet, Flatt et Notter, Lichtenberger, Hug et Barette, Perret et Naftali (Mulhouse), Cornec et Muller, Volmar et Hirtz ; Hugel, Friess et Gidaly ; Rinck, Nicloux (Strasbourg) qui ont fait les communications suivantes :

Sur les sulfites d'aryle et les chlorosulfinates d'aryle (II).

MM. M. Battegay et L. Denivelle communiquent la suite de leurs recherches sur les sulfites et chlorosulfinates d'aryle. Ils décrivent les composés nouveaux qu'ils ont obtenus et leurs tentatives de les employer à l'arylation des amines. Ils exposent, d'autre part, leurs premiers résultats au sujet de l'action du chlorure de thionyle sur les dérivés sodés des mercaptans et thiophénols.

Anomalies des propriétés physiques de l'état amorphe.

MM. P. Mondain Monval et P. Gallet exposent les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude des variations des propriétés physiques de substances amorphes avec la température. Opérant sur deux corps simples faciles à étudier à l'état vitreux, le soufre et le sélénium, ils ont obtenu une très sensible anomalie de dilatation pour ces deux substances, en même temps qu'une variation importante de la viscosité et de la chaleur spécifique. Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été signalés dans l'étude des verres complexes et des corps purs tels que l'anhydride borique et la glycérine. On peut constater, en outre, que le sélénium vitreux subit un commencement de cristallisation aussitôt que l'on dépasse la température de transformation. Les auteurs ont pu mesurer la vitesse de cristallisation au dilatomètre, à différentes températures, et déduire de ces mesures que cette vitesse devient nulle à la température de transformation. Cette transformation constituerait donc une limite de stabilité de l'état amorphe. Au-dessous, les corps amorphes seraient incapables de cristalliser. Au-dessus, au contraire, la cristallisation pourrait s'effectuer moyennant certaines conditions de température et de présence de catalyseur.

Dosage micropotentiométrique de l'iode.

MM. R. Flatt et A. Notter exposent ce qui suit :

En poursuivant les recherches de R. Flatt et A. Boname sur le dosage potentiométrique des iodures à côté des bromures et chlo-

rures (voir *Bull.* (4), t. **47**, p. 1125, 1930), les auteurs ont élaboré une méthode de titrage qui leur permet de doser 0mgr,1 d'iode dans 250 cm³ de solution avec une précision d'env. ± 5 0/0. Elle consiste à titrer l'iodure avec une solution de bromate de potassium $n/100$ en solution fortement chlorhydrique. Le point d'inflexion de la courbe de potentiel correspond à l'oxydation de l'iodure en chlorure d'iode ClI.

Dans une solution qui contient les 3 halogénures dans un rapport I : Br : Cl = 1 : 200000 : 500000, on reconnaît facilement le point d'inflexion de l'oxydation de l'iodure en chlorure d'iode.

Les auteurs décrivent ensuite un appareil pour le micro-dosage de l'iode. On titre à l'aide du potentiomètre quelques millièmes de milligrammes (quelques γ) d'iode dans 2 à 3 cm³ de solution avec une précision de ± 0,5 γ. La présence même de grandes quantités de chlorures et de bromures ne diminue pas la sensibilité du dosage.

Sur la combinaison des arylsulfamides et des aldéhydes (IV).

MM. G. Lichtenberger, E. Hug et B. Babette, revenant sur des travaux antérieurs (*Bull.*, t. **45**, p. 397, et t. **47**, p. 246), signalent que les combinaisons méthyléniques des arylsulfamides, de la forme $R\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}SO^2R$, dont les difficultés d'obtention avaient été précédemment exposées, ont été, depuis lors, préparées par eux par action directe du formol sur la sulfamide en présence d'agents de condensation alcalins.

Le travail a été, par ailleurs, étendu à d'autres aldéhydes aliphatiques et aromatiques, et fera l'objet d'un prochain mémoire.

Sur quelques cyanamides métalliques.

MM. A. Perret et M. Naftali exposent ce qui suit :

Il est bien connu que les cyanamides des éléments alcalino-terreux se forment très facilement par azoturation du carbure. Cependant on ne trouve que très peu d'indications sur leur formation à partir des carbonates sous l'action de NH^3.

Nous avons observé que cette réaction fortement endothermique commence dans le cas du carbonate de Ca vers 470°, et qu'il existe une température optima pour la formation de cyanamide permettant d'obtenir facilement un produit contenant 65 0/0 de CN^2Ca. Le reste est formé par de la chaux vive.

Pour le baryum on a sensiblement la même chose, mais il est plus facile de parvenir à des produits plus riches en cyanamide. La vitesse de formation et la teneur en cyanamide du produit de réaction dépendent directement de la stabilité du carbonate. En outre, au cours de cette réaction NH^3 est décomposé en ses éléments et la transformation est limitée en particulier par la réaction de la cyanamide formée avec l'hydrogène provenant de la dissociation de NH^3.

Nous avons constaté que l'action de l'hydrogène est une hydrogénation directe de l'azote du groupe $-C{\equiv}N$ et qu'on observe une

transformation tout à fait semblable dans le cas des cyanures alcalins.

Nous avons étudié l'action des mélanges de CO et NH^3 sur les oxydes alcalino-terreux; ici encore on parvient avec une très grande facilité aux cyanamides correspondantes en même temps que l excès de gaz présente une notable teneur en CNH. Les taux de transformation en cyanamide atteignent facilement 60 0/0 et plus. Dans ce cas on n'est exposé à aucune limitation de la teneur en cyanamide puisqu'on opère constamment en atmosphère carbonée.

Les carbamates alcalino-terreux constituent également un produit de départ de choix pour l'obtention des cyanamides, mais on n'obtient de bons rendements qu'en les décomposant en atmosphère d'NH^3.

Par contre, nous avons constaté que le sel le plus favorable pour obtenir des cyanamides à haute teneur est le cyanurate neutralisé par mélange avec de l'oxyde. Nous avons obtenu, par exemple' des cyanamides de Ca titrant plus de 92 0/0 $CaCN^2$.

En outre, contrairement à l'opinion courante, nous avons constaté que les carbures alcalins (acétylénures), p. exemple, C^2Na^2 fixent facilement l'azote si l'on a soin de les mélanger avec environ 5 0/0 de ClNa. On parvient ainsi à des produits contenant de 15 à 20 0/0 de CN^2Na^2.

La configuration $= N - CN$ se réalise encore très facilement par action du dicyanogène avec l'amidure de Na, mais ici le gaz $(CN)^2$ peut agir également comme carburant et transforme la cyanamide en cyanure. D'autre part, cette liaison $= N - CN$ peut apparaître aussi à haute température indépendamment de tout support métallique, car nous avons observé que, par pyrogénation de mélanges de vapeurs de CCl^4 et NH^3, on obtient dans le condensat NH^2CN et CNCl.

Sur l'abaissement des points d'eutexie.

MM. E. Cornec et H. Muller ont travaillé avec l'eutectique glace-NO^3K qui fond à $-2°,81$. L'addition d'un corps soluble abaisse le point d'eutexie. L'abaissement n'est que grossièrement proportionnel à la concentration exprimée en g. de la substance ajoutée pour 100 g. d'eau; par suite l'abaissement moléculaire varie avec la concentration. On fait une série de mesures et l'on détermine graphiquement l'abaissement moléculaire pour une concentration nulle.

Ce dernier abaissement est de 16,4 pour les non-électrolytes; il a sensiblement la même valeur pour les électrolytes ayant un ion commun avec NO^3K. En l'absence d'ion commun l'abaissement moléculaire à l'origine est double, triple, ... de 16,4 suivant que le sel ajouté possède 2,3.... ions.

Corps étudiés : saccharose, urée — ClK, BrK, IK, SO^4K^2, CrO^4K^2 $[Fe(CN)^6]K^4$; NO^3Na, NO^3NH^4, $(NO^3)^2Pb$ — ClNa, $ClNH^4$, SO^4Mg SO^4Cu — Cl^2Ba, SO^4Na^2, $SO^4(NH^4)^2$ — $P^2O^7Na^4$, $[Fe(CN)^6]Na^4$. Le travail est poursuivi.

Essai de synthèse de carbures d'hydrogène sous l'influence de l'effluve.

MM. Volmar et Hirtz, ayant remarqué, au cours de leurs recherches sur l'hydrogénation des carbures non saturés sous l'influence de l'effluve (*Bull. Soc. Ch.* (4[e]), t. **49**, p. 684), qu'il se formait sur les électrodes un dépôt de charbon qui disparaissait partiellement en présence d'un excès d'hydrogène, ont recherché si, dans les conditions où ils opéraient, l'union directe du carbone et de l'hydrogène n'était pas possible.

Ils ont imaginé un dispositif spécial permettant de faire passer à plusieurs reprises un volume restreint d'hydrogène à très basse pression sur du carbone pulvérisé très pur (charbon Merck, charbon de noix de coco purifié).

Ils ont constaté la formation de traces de carbures gazeux ; cette synthèse est considérablement facilitée par la présence de mercure, agissant vraisemblablement par formation d'un carbure ou d'un hydrure instable.

Les détails de l'appareil et les résultats obtenus seront publiés dans un des prochains numéros du *Bulletin*.

Succès et revers dans l'électrochimie des combinaisons organiques.

M. Fichter expose ce qui suit :

La réduction électrochimique des combinaisons organiques a eu la chance de comporter des applications industrielles, surtout dans le domaine des dérivés nitrés du benzène : la fabrication de la benzidine est exploitée en Suisse et en Italie, soit par réduction électrochimique directe, soit par réduction indirecte à l'aide de l'amalgame de sodium préparé électrolytiquement; la fabrication du *p*-aminophénol se fait suivant plusieurs procédés électrochimiques; la réduction de l'acétone en pinacone est accompagnée de la formation de combinaisons du radical isopropyle avec le plomb de la cathode, comme le plomb-tétra-isopropyle et le plomb-di-isopropyle. Cette intéressante réaction, découverte par J. Tafel et considérée jusqu'ici comme exclusivement du domaine électrochimique, peut être réalisée aujourd'hui en chimie pure : un alliage de plomb et de sodium donne, avec l'acétone en solution sulfurique, des combinaisons organo-métalliques tout à fait analogues dont la formation est due, non pas à l'électrolyse, mais à l'action combinée d'une puissante réduction et d'une surface de plomb pur.

L'oxydation électrochimique est beaucoup plus difficile à manier, en raison de l'attaque très violente des combinaisons organiques par l'oxygène anodique, surtout quand il est dégagé à une anode de platine. Seule l'oxydation d'un corps aussi simple que le cyanure de sodium en cyanate suivant Paterno et Pannaiu est exploitée industriellement. L'électrolyse des sels des acides aliphatiques donne lieu à la formation d'hydrocarbures synthétiques. Cette réaction découverte par H. Kolbe peut être expliquée par la forma-

mation intermédiaire de peroxydes et de peracides. Quoique cette hypothèse ait été confirmée par la préparation chimique des peroxydes et des peracides et par leur décomposition thermique avec formation de tous les produits et sous-produits de l'électrolyse, et quoique l'emploi du fluor gazeux comme oxydant ait permis d'imiter la synthèse de Kolbe en chimie pure, il reste encore beaucoup de problèmes à résoudre dans ce domaine. L'impossibilité de réaliser la synthèse de Kolbe dans la série aromatique est probablement due à la liaison du groupe carboxylique avec un atome de carbone dépourvu d'hydrogène. D'autres questions concernant la réaction de Kolbe sont discutées, et des travaux en cours d'exécution sont signalés.

Passivation chimique du fer.

MM. A. Travers et J. Aubert ont été amenés au cours de leurs travaux sur la corrosion du fer à étudier la passivation *chimique* de ce métal.

Aidés de la remarque que la passivation « anodique » du fer, dans l'acide sulfurique $n/10$, est accompagnée d'une variation du potentiel du fer, passant de — $0^v,68$ à + $0^v,75$, par rapport à l'électrode normale à hydrogène (Fredenhagen, *Z. f. phys. Chem.*, t. **43**, 1.1903), ils ont cherché à caractériser la passivité *chimique* par des mesures de potentiel.

L'expérience montre qu'on peut avoir des *degrés de passivation* : le potentiel du métal peut être plus ou moins relevé, c'est-à-dire se rapprocher plus ou moins de celui des métaux précieux, suivant le liquide dans lequel plonge le fer.

Dans les oxydants on atteint au bout de quelques heures une valeur limite qui permet de classer les oxydants, dans le *même ordre* que les potentiels d'oxydation mesurés à l'aide d'une électrode en platine : le potentiel croît par exemple si l'on remplace l'iodate par le periodate, le periodate par le permanganate, etc.

Les auteurs ont étudié également la passivation du fer par les alcalis *purs*, exempts de carbonates, par les carbonates et bicarbonates, par le phosphate disodique, etc...

L'addition de ClNa, de SO^4Na^2 aux solutions passivantes, fait décroître le potentiel.

Dans SO^4Na^2, on obtient un potentiel négatif du même ordre que dans SO^4Fe (Fer actif).

En prenant quelques secondes le fer actif comme cathode — on ferme le circuit sur une lame de zinc — on obtient un potentiel nettement inférieur au précédent. La « *suractivation* » produite dure d'ailleurs très peu de temps.

Les mesures seront détaillées dans un mémoire ultérieur.

Les aciers austénitiques sont nettement « passifs », par rapport au fer, c'est-à-dire jouent le rôle de métal noble. L'eau oxygénée accroît leur passivation.

Les ions chlore, la polarisation « *cathodique* » font cesser, au contraire, la passivation dans tous les cas.

Sur la détonation par influence.

MM. Laffitte et Patry exposent les résultats de leurs recherches sur le mécanisme de la détonation par influence.

En employant la méthode d'enregistrement photographique sur film mobile ils sont arrivés à la conclusion que le mécanisme dépend de la distance séparant les deux masses d'explosif (excitateur et excité) :

1° Dans le voisinage immédiat de l'explosif excitateur (dynamite n° 1, tétryle, etc.), l'explosif excité (fulminate de mercure, par exemple) détone lorsque parviennent à son contact l'onde de choc et les gaz lumineux lancés en avant par la détonation de l'explosif excitateur, ces deux phénomènes ayant au début la même vitesse de propagation;

2° A une certaine distance de l'explosif excitateur l'onde de choc et les gaz lumineux se séparent, la vitesse des gaz s'amortissant plus rapidement que celle de l'onde. A partir de cet instant c'est l'onde de choc seule qui provoque la détonation de la seconde masse d'explosif;

3° A partir d'un certain point cette onde de choc ne possède plus suffisamment d'énergie et ce sont des gaz chauds, mais non photogéniques, qui — arrivant un temps notable après l'onde de choc — provoquent la détonation.

Ces différents modes de transmission à distance sont très nettement visibles sur les clichés obtenus et projetés au cours de la communication.

Combustion de l'alcool chez le poïkilotherme. Valeur du quotient de température selon van't Hoff.

M. Nicloux expose ce qui suit :

La combustion de l'alcool a été étudiée chez la grenouille à différentes températures. Le principe des expériences est extrêmement simple. L'animal reçoit sous la peau une quantité déterminée d'alcool (solution diluée à 4 0/0), soit a cette quantité; après 24 heures, l'animal est sacrifié et on dose l'alcool restant dans son organisme, soit b cette quantité; le passage de l'air circulant autour de l'animal, à travers des barboteurs contenant de l'eau distillée, dermet de fixer, puis de déterminer, la quantité c d'alcool éliminée par le poumon et par la peau. La quantité q disparue, c'est-à-dire brûlée dans l'organisme est évidemment : $q = a - (b + c)$.

Toutes les déterminations d'alcool sont faites par une méthode microanalytique qui permet le dosage de quelques milligrammes d'alcool, 1 à 5, avec une erreur relative inférieure à 0,5 0/0.

L'auteur présente l'appareil : chambre en verre où est placé l'animal, barboteurs, régulateur de débit, thermostat réglé électriquement, etc., etc., et en expose le fonctionnement.

Les expériences ont montré que l'alcool brûle chez le poïkilotherme (grenouille) absolument comme il brûle chez l'homéotherme (souris) mais beaucoup plus difficilement. La vitesse de combus-

tion dans l'organisme croît rapidement avec la température passant de 14,7 0/0 à 1° à 97 0/0 à 29°. Elle double très approximativement lorsque la température s'élève de 10°. Le quotient de température selon van't Hoff, Q_{10}, est égal à 2.

Un mémoire d'ensemble sera publié dans le *Bulletin de la Société de Chimie biologique.*

Contribution à la connaissance du mécanisme de la catalyse hydrogénante avec l'hydrure de sodium.

MM. Hugel, Friess et Gidaly exposent ce qui suit :

Il a été démontré que l'hydrure de sodium a des propriétés catalytiques hydrogénantes sous pression élevée d'hydrogène et à des températures supérieures à 250° environ. (Voir Hugel. Conférence faite au 8e Congrès de Chimie Industrielle.)

Seuls les carbures susceptibles de donner des combinaisons d'addition avec le sodium sont capables d'être hydrogénés en présence d'hydrure de sodium.

Il existe donc un parallélisme complet entre la réduction des carbures par le sodammonium en milieu d'ammoniac liquide ou par l'amalgame de sodium en milieu aqueux ou alcoolique, d'une part, et la réduction catalytique sous haute pression d'hydrogène, d'autre part.

Il a pu être prouvé, en outre, que la réduction par l'hydrogène sous pression, s'attaque exclusivement à l'endroit de la fixation du métal alcalin; les autres parties de la molécule ne sont pas touchées.

L'hydrogénation catalytique en présence d'hydrure de sodium est donc basée sur un mécanisme purement chimique.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin.*

Généralités sur l'Analyse indirecte.

M. E. Rinck montre qu'une analyse indirecte d'un mélange à plus de deux constituants est impossible.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 7 JUILLET 1931.

Présidence de M. Cristol, *président.*

M. Godchot et Mlle Cauquil ont déterminé les viscosités, les tensions superficielles et les parachors de 23 carburescyclaniques appartenant aux cycles en C^5, C^6, C^7 ou C^8. Ils ont pu, grâce à ces

mesures, tirer quelques conclusions intéressantes; en particulier, leurs déterminations pour les séries en C^5 et C^6, leur donnent des parachors en accord avec ceux prévus d'après les données de Sugden; pour les séries en C^7 et en C^8, ils ont été amenés à déterminer les incréments pour la fermeture de ces cycles, non connus jusqu'ici; la valeur moyenne pour le cycle en C^7 est de 4,6 et pour le cycle en C^8 de 2,37; il est probable que l'incrément pour le cycle en C^9 serait voisin de 0 et il est possible que pour les cycles suivants la valeur change de signe.

MM. Godchot et Vièles poursuivant une étude d'ensemble de l'acide dilactique $O<\begin{matrix}CH^3\text{-}CH\text{-}COOH\\ CH^3CH\text{-}COOH\end{matrix}$ et de ses dérivés ont, en particulier, préparé la diamide $O<\begin{matrix}CH^3\text{-}CH\text{-}CONH^2\\ CH^3CH\text{-}CONH^2\end{matrix}$ par l'action de NH^3 sur le dilactylate d'éthyle. Le dilactylate d'éthyle initial, préparé selon la technique indiquée par Jungfleisch et Godchot (*C. R.*, t. **144**, p. 979) étant un mélange de stéréoisomères $(d+l)$ et i, l'amide obtenue devait être un mélange. En effet, par cristallisation fractionnée dans l'alcool et l'acétone, les auteurs isolent deux amides répondant toutes deux à la formule $C^6H^{12}O^3N^2$, F. 183° et F. 133°. Ils ont en outre établi que la première (F. 183°) est la variété $(d+l)$.

L'action de l'aniline sur le dilactylate d'éthyle, en tube scellé à 200° donne de même deux anilides F. 168° et F. 120°.

Comme il est facile de passer de ces dérivés aux acides correspondants, on dispose ainsi d'un procédé nouveau pour obtenir les acides dilactiques $(d+l)$ et i.

Mlle G. Cauquil fait connaître les résultats qu'elle a obtenus en essayant de préparer une série de composés mono-alcool tertiaire tri-chlorés, par condensation des cétones cycliques et du chloroforme sous l'action de la potasse. Elle a pu obtenir: La cyclohexanone chloroforme ⬡ $C<\begin{matrix}CCl^3\\ OH\end{matrix}$ dont le point d'ébullition sous 10 mm. est de 125-126° et le point de fusion après purification dans le mélange éther + éther de pétrole = 58-59°. Un dosage de chlore par la méthode Baubigny-Chavannes donne 48,92 0/0, (théorie 48,96 0/0).

Un essai d'hydratation en tube scellé à 160° pendant 8 h. donne l'acide alcool ⬡ $C<\begin{matrix}COOH\\ OH\end{matrix}$ F. = 105-106°.

Or ce composé a été préparé par M. Tarbouriech par une autre voie; (F. = 106-107°).

Avec la cyclopentanone on a une huile $Eb_{760} = 180\text{-}190°$ et des produits de condensation. Avec la cycloheptanone et la cyclooctanone il semble que la combinaison ne se fait pas dans les conditions décrites pour le cycle en C^6.

Analyse des essences d'aviation par utilisation des mesures de viscosité.

M. Raymond LAUTIÉ, au nom de M. E. CARRIÈRE comme au sien, expose ce qui suit :

La nouvelle méthode proposée pour l'analyse des essences d'aviation, s'inspire des principes déjà exposés par les auteurs pour déterminer la composition de ces essences par la méthode des densités ou des indices de réfraction. En conséquence, un litre d'essence est fractionné par fractions correspondant à un intervalle de température d'ébullition de 10°. On mesure à 20° le volume (V), la densité (*d*) et la fluidité absolue (φ) de chaque fraction. De plus, on détermine sur l'essence le 0/0 de carbures benzéniques par un indice de nitration et le 0/0 de carbures éthyléniques par un indice de brome. Le premier 0/0 a été trouvé toujours inférieur à 5 0/0 et le second pratiquement négligeable. Si V_A, V_B, V_C, φ_A, φ_B, φ_C sont les volumes et les fluidités respectives des carbures acycliques saturés, benzéniques et cycliques saturés contenus dans une fraction d'essence de volume (V) et de fluidité (φ), on a la loi pratiquement suffisante surtout lorsque le mélange se fait sans contraction sensible de volume et c'est le cas qui nous occupe, $\varphi . V = \varphi_A . V_A + \varphi_B . V_B + \varphi_C . V_C$. Cette loi n'est pas la seule reliant la fluidité d'un mélange à celle de ses constituants qui ait été proposée ; mais c'est celle qui nous a paru la plus précise. Les données bibliographiques abondantes nous ont permis de calculer les fluidités moyennes φ_A et φ_B relatives à un intervalle de 10° de température. En particulier, φ_B a été trouvée pratiquement constante et égale à 160. φ_C a été déterminée expérimentalement sur une essence analysée par la méthode des densités, grâce à l'équation précédente. Le tableau des fluidités moyennes étant dressé, par utilisation du système d'équations : $V = V_A + V_B + V_C$; $\varphi V = \varphi_A . V_A + \varphi_B . V_B + \varphi_C . V_C$ où (V_B) est déterminé par l'indice de nitration, il est possible de connaître la composition de la fraction. Les résultats obtenus par cette nouvelle méthode concordent sensiblement avec ceux des méthodes déjà indiquées, ce qui confirme l'exactitude du tableau des fluidités moyennes. Cependant, nous donnons la préférence à la méthode des densités, parce que plus rapide et plus précise.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 93. — Réfrigérants pour appareils d'extraction et de distillation; par Ch. ZINZADZE.

(1.7.1931.)

Nous avons décrit dans des notes publiées antérieurement (1) une nouvelle méthode de dosage des graisses dans les substances animales qui consiste à hydrolyser à l'autoclave, pendant 2 heures, à 180°, les substances à examiner par ClH à 2 0/0. Tous les composants passent en solution, sauf les graisses qui surnagent.

La séparation de la matière grasse est faite à l'aide d'appareils d'extraction décrits dans les notes précitées.

Depuis notre première publication, nous avons modifié ces appareils pour donner aux réfrigérants une forme plus pratique et de fabrication plus facile.

Ces nouveaux modèles (2) peuvent être groupés en deux types : les premiers (*fig*. 1 et 2) sont construits de telle sorte que les liquides condensés sont réunis autour du tube *t* d'amenée de vapeur et conduits sur la matière à épuiser par un tube muni, à l'extérieur, d'un robinet *r* à trois voies qui permet, l'épuisement terminé, d'éliminer le dissolvant.

Les seconds (*fig*. 3, 4 et 5) recueillent les liquides distillés dans un

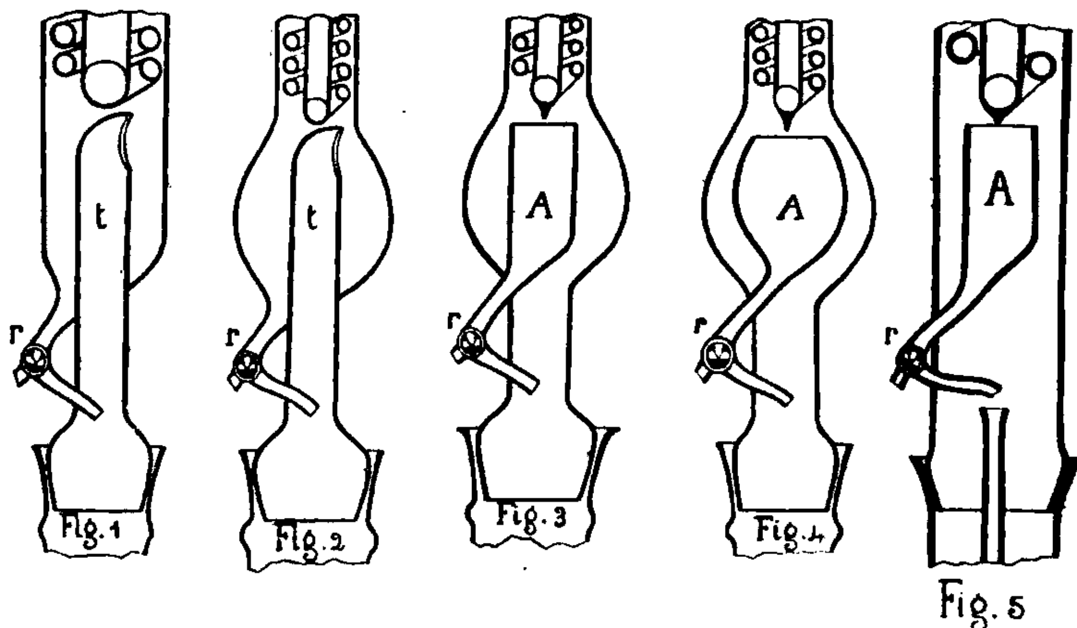


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4 Fig. 5

(1) *Biochem. Ztchr.*, 1926, t. 175, 335; 1930, t. **220**, p. 177 et 185; *Die Chem. Fabrik.*, 1930, t. 3, p. 113.

(2) Ces appareils sont brevetés. On ne peut les trouver que chez W. K. Heinvz, Stützerbach i/Thür.

entonnoir A, entouré par la vapeur qui ramène le dissolvant à la matière à épuiser par un dispositif semblable aux premiers.

Ces appareils permettent l'épuisement des solides aussi bien que des liquides, le solvant pouvant être dans ce dernier cas plus léger ou plus lourd que le liquide à traiter. A l'aide de ces réfrigérants, on peut effectuer : le dosage des matières grasses, de l'eau, dans les différents produits ; la distillation de l'ammoniac, de l'arsenic, etc.

Les détails ont été donnés dans nos précédentes publications.

A titre d'exemple, nous donnons ici seulement les schémas des appareils d'extraction pour liquides plus lourds que le dissolvant (*fig.* 6 et 7).

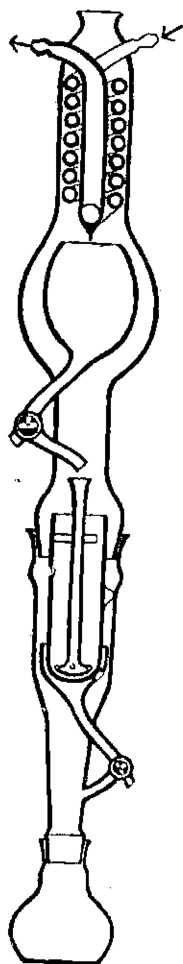


Fig. 6.

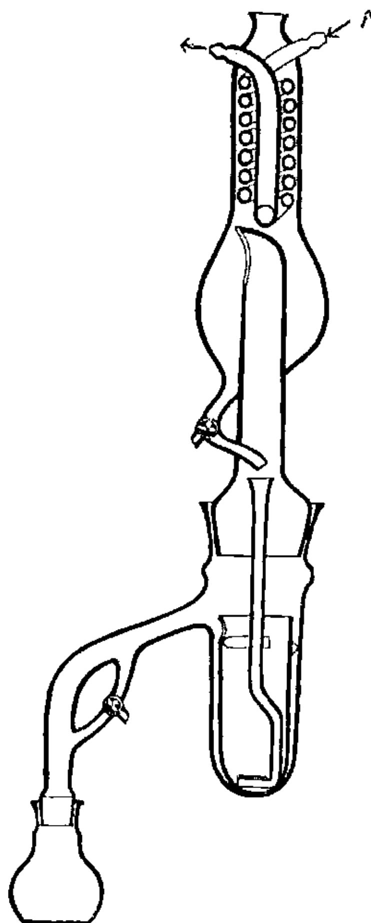


Fig. 7.

N° 94. — L'action de l'isocyanate de phényle sur quelques amino-oximes aromatiques; par C. V. GHEORGHIU.

(3.7.1931.)

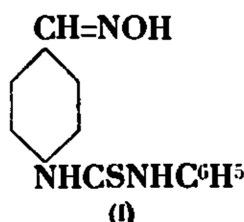
On sait que les isocyanates réagissent dans beaucoup de cas d'une manière différente des composés sulfurés correspondants : les isothiocyanates.

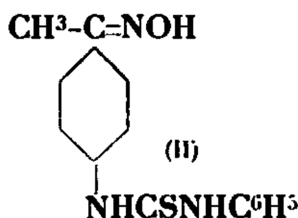
Ainsi, tandis que les isocyanates donnent avec les oximes des produits d'addition : les carbanilides oximiques [H. Goldschmidt (1)] stables, qui permettent de caractériser les oximes stéréoisomères, les isothiocyanates, comme M. Prof. An. Obregia et moi (2) l'avons montré précédemment, ne donnent avec les oximes que des produits de décomposition et d'autoxydation des thiocarbanilides-oximiques, incapables d'exister comme tels.

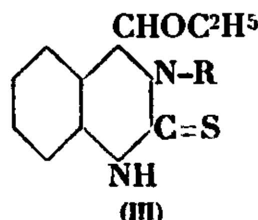
Ultérieurement j'ai montré que les amino-oximes aromatiques réagissent différemment avec les isothiocyanates suivant la position relative occupée par les groupements fonctionnels (aminés et oximique) dans le noyau benzénique (3).

Ainsi par exemple les *p*-aminobenzaldoxime et *p*-aminoacétophénonoxime réagissent avec une seule molécule d'isothiocyanate pour donner : les thiocarbanilido-*p*-amino-benzaldoxime (I) et thiocarbanilido-*p*-amino-acétophénonoxime (II).

Dans ces deux cas, l'isothiocyanate n'agit que sur le groupement aminé de l'amino-oxime.

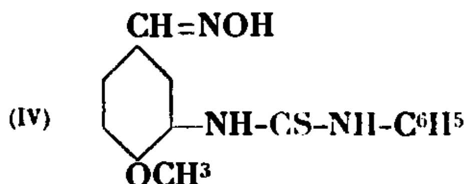




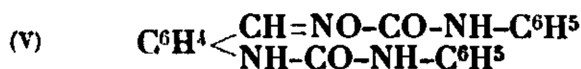


L'*o-aminobenzaldoxime* donne, tant avec l'isothiocyanate de phényle qu'avec l'isothiocyanate d'ortho et de para-tolyle, des dérivés de la tétrahydroquinazoline (III), résultant d'une hydrolyse, d'une cyclisation et d'une éthérification des produits d'addition avec deux molécules d'isothiocyanate.

La *m*-aminoanisaldoxime, de même que la para aminobenzaldoxime, donne un produit d'addition avec une seule molécule d'isothiocyanate fixée an groupement aminé (IV).



Contrairement aux isothiocyanates, dans la réaction de l'isocyanate de phényle sur les amino-oximes il se forme toujours des produits d'addition avec deux molécules d'isocyanate : *dicarbanilido-amino-oximes* (V, VI, VII) :

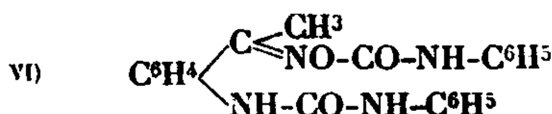


Dicarbanilido-ortho (resp. méta et para) aminobenzaldoxime.

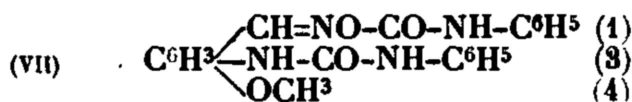
(1) H. Goldschmidt, Zur Kenntnis der Oxime, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 130.

(2) An. Obregia, u. C. V. Gheorghiu. Die Einwirkung der Senföle aut Oxime, *J. f. prakt. Ch.*, 1930, t. **128**, p. 239-319.

(3) C. V. Gheorghiu, *J. f. prak. Ch.*, 1931, t. **130**, p. 49-70.

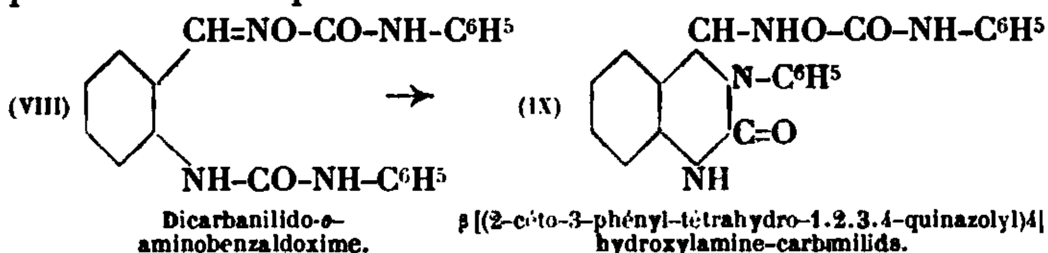


Dicarbanilido-para (resp. méta) aminoacétophénonoxime.



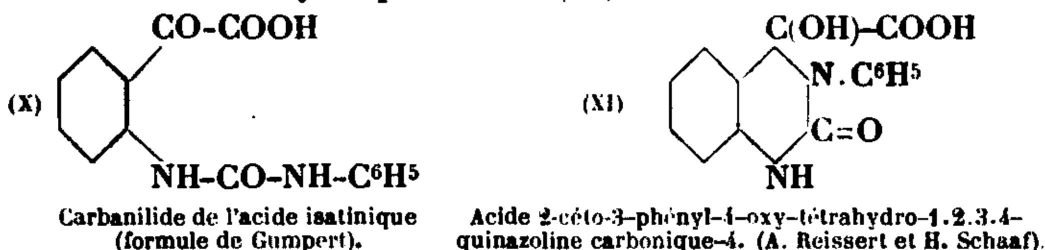
Dicarbanilido-*m*-aminoanisaldoxime.

La dicarbanilido-*o*-aminobenzaldoxime a très probablement une structure cyclique (IX), vu la grande tendance de cyclisation que possèdent les composés substitués en ortho.



Dicarbanilido-*o*-aminobenzaldoxime. β [(2-céto-3-phényl-tétrahydro-1.2.3.4-quinazolyl)4] hydroxylamine-carbanilide.

Ainsi A. Reissert et H. Schaaf (4) ont attribué au dérivé carbanilidique de l'acide isatinique (VIII), obtenu pour la première fois par F. Gumpert (5), une structure cyclique en le considérant comme dérivé de la tétrahydroquinazoline (XI) :



Carbanilide de l'acide isatinique (formule de Gumpert). Acide 2-céto-3-phényl-4-oxy-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline carbonique-4. (A. Reissert et H. Schaaf).

Une preuve expérimentale que notre dicarbanilide de l'*o*-aminobenzaldoxime a une structure cyclique (IX), contenant le noyau fluorogène de la tétrahydroquinazoline, est la faible fluorescence que présente sa solution dans l'acide sulfurique additionnée d'eau.

En effet, on connaît des dérivés de la tétrahydroquinazoline qui sont fluorescents en solution comme la 2.4-dioxo-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline (benzoylène-urée) qui en solution alcaline ou sulfurique donne une fluorescence bleue (6) et la 2.4-dicéto-3-phényl-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline dont la fluorescence est de même de couleur bleue (7).

A l'appui de l'affirmation que la fluorescence est due à une

(4) A. Reissert et H. Schaaf, Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl und Phenylisocyanat auf Isatinsäure, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2496.

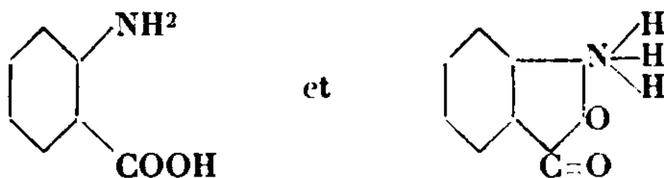
(5) F. Gumpert, Zur Kenntnis des isocyansauren Phenyls, *J. f. prak. Ch.* 1881 (2), t. 32, p. 283.

(6) V. Meyer, u. P. Jacobsohn, II. III, 1920, p. 1240.

(7) V. Meyer, u. P. Jacobsohn, *loc. cit.* et A. Reissert, und H. Schaaf, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2502.

cyclisation vient le fait que les carbanilides obtenues avec la méta et la para aminobenzaldoxime, où une cyclisation est exclue, ne donnent aucune fluorescence.

Parmi les autres cas connus, où très probablement la fluorescence est due à une cyclisation, nous citons l'acide anthranilique, seul à donner des solutions fluorescentes, à l'opposé de ses isomères, les acides *m*- et *p*-aminobenzoïques.



Acide anthranilique.

En ce qui concerne le fait que les isothiocyanates réagissent en général d'une autre manière et moins énergique que les isocyanates, il est dû très probablement à une structure différente de ces deux classes de combinaisons.

En effet A. Dadieu (8) en étudiant récemment l'effet Raman des combinaisons cyanées, déduit des spectres-Raman d'allylsénevol et de l'isocyanate de phényle, que ces deux substances ont des structures différentes. Il attribue aux isocyanates la structure connue de la formule classique : R.N=C=O et aux isothiocyanates la structure : R.N≡C, ou en tenant compte de la théorie électronique : R.N≡C.
\S/ \S

Les isocyanates possédant une double liaison carbone-azote ont une tendance plus prononcée à additionner et à réagir que les isothiocyanates, qui d'après Dadieu ont une structure cyclique contenant une triple liaison carbone-azote, qui est moins active (comparer les isocyanates avec les nitriles).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Dicarbanilido-o-aminobenzaldoxine* (VIII ou IX).

(β[(2-céto-3-phényl-tétrahydro-1.2.3.4-quinazolyl)4-] hydroxylamine-carbanilide).

On dissout 1 gr. (1 mol.) d'amino-o-benzaldoxime et 1,8 (2 mol.) d'isocyanate de phényle dans 20 cm³ d'éther anhydre.

Le produit de condensation se sépare immédiatement sous forme d'un précipité incolore, qui après filtration, lavage à l'éther et séchage sur plaque poreuse fond 148° avec dégagement gazeux.

Abandonné longtemps sur plaque poreuse le point de fusion monte à 195-196° (dégagement gazeux).

Par cristallisation dans l'alcool, où cette dicarbanilide est diffici-

(8) A. Dadieu, Raman Effekt, u. Konstitutions Probleme. II. Mitteil Cyanverbindungen, *D. ch. G.*, 1931, t. **64**, p. 358.

lement soluble, on obtient des aiguilles prismatiques incolores avec le même point de fusion (195-196°).

Rendement presque quantitatif.

Analyse. — Subst., 0gr,1732; CO^2, 0gr,4254; H^2O, 0gr,799; subst., 0gr,1774; CO^2, 0gr,4415; H^2O, 0gr,0813. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^3N^4$: C 0/0, 67,38; H 0/0, 4,81. — Trouvé : C 0/0, 66,98, 67,36; H 0/0, 5,16, 5,12.

Cette dicarbanilide se dissout dans l'acide sulfurique avec une faible coloration verte et, après addition d'eau, la solution présente une faible fluorescence verte.

2° *Dicarbanilido-p-aminobenzaldoxime* (V).

On dissout 1 gr. de *p*-aminobenzaldoxime et 1gr,8 d'isocyanate de phényle dans 60 cm³ de benzène et on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure.

Par refroidissememt, il se sépare un produit solide, qui après filtration possède encore l'odeur pénétrante d'isocyanate.

Après deux cristallisations dans l'alcool (difllcilement soluble), on obtient des aiguilles prismatiques à point de fusion 176-177° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,2128; CO^2, 0gr,5286; H^2O, 0gr,0946. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^3N^4$: C 0/0, 67,38; H 0/0, 4,81. — Trouvé : C 0/0, 67,74; H 0/0, 4 97.

On obtient le même produit à la température ordinaire en opérant dans l'acétone ou l'éther.

3° *Dicarbanilido-m-aminobenzaldoxime* (V).

On dissout 1 gr. de *m*-aminobenzaldoxime et 1gr,8 d'isocyanate de phényle dans 20 cm³ d'acétone et on abandonne la solution à la température ordinaire.

Après deux heures, il se sépare de la solution acétonique la dicarbanilide, qui après filtration, lavage à l'acétone, séchage sur plaque poreuse, fond à 156-161° avec dégagement gazeux.

La carbanilide incolore après la séparation devient rose par exposition à la lumière.

Après quelques cristallisations dans l'alcool (dif. soluble), on obtient des aiguilles prismatiques fondant à 171° avec dégagement gazeux, qui ne sont plus sensibles à la lumière.

Analyse. — Subst., 0gr,2064; CO^2, 0gr,5099; H^2O, 0gr,0921. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^3N^4$: C 0/0, 67,38; H 0/0, 4,81. — Trouvé : C 0/0, 67,37; H 0/0, 5,08

Rendement presque quantitatif.

4° *Dicarbanilido m-aminoanisaldoxime* (VII).

Dans une solution éthérée contenant 0gr,5 de *m*-aminoanisaldoxime (9) on introduit 0gr,71 d'isocyanate de phényle.

Il se sépare immédiatement la dicarbanilide insoluble dans l'éther,

(9) Pour la préparation v. GHEORGHIU, *J. f. prak. Ch.*, 1931, t. 130, p. 62.

qui après recristallisation dans l'alcool se présente sons forme de fines aiguilles groupées en rosette, fondant à 170-171° avec dégagement gazeux.

Analyse. — Subst., 0gr,1459; CO^2, 0gr,3480; H^2O, 0gr,0673. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^4N^4$: C 0/0, 65,34; H 0/0, 4,95. — Trouvé : C 0/0, 65,04; H 0/0, 5,16.

5° *Dicarbanilido p-aminoacétophénonoxime* (VI).

On dissout 1gr,1 de p-aminoacétophénonoxime dans 30 cm³ d'acétone, et à cette solution on ajoute 1gr,7 d'isocyanate de phényle.

Après 24 h. de repos, il se sépare en agitant la solution, des cristaux incolores (1gr,5), qui après filtration et séchage sur plaque poreuse fondent à 178-179° avec dégagement gazeux.

Après cristallisation dans un mélange d'alcool-acétone, où ils sont difficilement solubles, on obtient la dicarbanilide sous forme d'aiguilles prismatiques incolores avec le même point de fusion.

Analyse. — Subst., 0gr,2541; CO^2, 0gr,6324; H^2O, 0gr,1208. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^3N^4$: C 0/0, 68,04; H 0/0, 5,15. — Trouvé : C 0/0, 67,92; H0/0, 5,29.

6° *m-Aminoacétophénonoxime.*

Cette oxime fut préparée par réduction de la *m*-nitroacétophénonoxime avec le sulfure d'ammonium.

On chauffe à l'ébullition 10 gr. de *m*-nitroacétophénonoxime avec un excès de sulfure d'ammonium fraîchement préparé jusqu'à cessasation du dégagement d'hydrogène sulfuré.

On filtre à chaud le soufre séparé et l'amino-oxime se dépose dans le filtrat. Après recristallisation dans l'eau bouillante, elle se présente sous forme d'aiguilles prismatiques longues de quelques cm. et fusibles à 129-130°.

Analyse. — Subst., 0gr,1786; N^2, 28 cm³ (16°,768 mm.). — Calculé pour $C^8H^{10}ON^2$: N 0/0, 18,66. — Trouvé : N 0/0, 18,55.

7° *Dicarbanilido-m-aminoacétophénonoxime* (VI).

On dissout 0gr,75 de *m*-aminoacétophénonoxime dans l'éther anhydre, puis on ajoute 1gr,19 d'isocyanate de phényle.

Il se sépare immédiatement la carbanilide, qui après filtratlon et cristallisation dans l'alcool apparaît sous forme de feuilles microscopiques fusibles à 175-176°.

Analyse. — Subst., 0gr,1739; CO^2, 0gr,4322; H^2O, 0gr,0818. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^3N^4$: C 0/0, 68,04; H 0/0, 5,15. — Trouvé : C 0/0, 67,77; H 0/0, 5,26.

Pour finir je tiens à remercier très sincèrement M. le Professeur An. Obregia pour le bienveillant intérêt qu'il m'a montré ainsi que pour les moyens mis à ma disposition.

Résumé. — L'isocyanate de phényle réagit facilement avec les amino-oximes aromatiques que nous avons étudiées en donnant, toujours, — contrairement aux isothiocyanates — des produits d'addition à deux molécules d'isocyanate : les dicarbanilido-amino-oximes.

(Laboratoire de Chimie Organique, Université de Jassy, Roumanie.)

N° 95. — Note sur la température de déflagration des poudres colloïdales; par MM. A. MICHEL-LÉVY et H. MURAOUR.

(3.7.1931.)

La température de déflagration des poudres et des explosifs se détermine ordinairement en chauffant au bain d'huile quelques grammes de l'explosif placés dans un tube de verre. On sait depuis longtemps que la température de déflagration ainsi déterminée varie très notablement suivant la rapidité avec laquelle le chauffage est exécuté, elle est d'autant plus élevée que le chauffage est plus rapide. Cette variation de la température de déflagration ne peut être attribuée à l'existence d'un décalage entre le moment où la molécule a reçu l'énergie nécessaire à sa décomposition et le moment ou elle se décompose réellement, la propagation de l'onde explosive, dans les corps solides, à une vitesse qui peut atteindre 8.000 mètres par seconde montre en effet que ce temps est extrêmement court ; d'après W. E. Garner (Transaction of the Faraday Society Vol. XXVI part. 10 p. 590-592 (1930) il serait de l'ordre de 0,8 10^{-13} secondes.

La cause du phénomène observé est en réalité toute différente. L'échauffement de l'explosif a pour effet d'augmenter l'énergie des molécules et en particulier l'énergie interne de vibration et de rotation. Pour une certaine valeur de cette énergie l'édifice moléculaire devient instable et s'écroule. L'énergie calorifique fournie à l'explosif ne se répartissant pas d'une manière uniforme entres toutes les molécules mais statistiquement suivant une loi analogue à la loi de répartition de Maxwell, il en résulte que le nombre de molécules ayant reçu l'énergie critique augmente avec la température suivant une loi exponentielle. En se décomposant et par suite de la recombinaison des groupements mis en liberté, chaque molécule explosive dégage une certaine quantité d'énergie qui se répartit sur l'ensemble des molécules sous forme d'énergie cinétique, ou bien porte directement à l'état activé les molécules voisines suivant un mécanisme de réaction par chaîne. *La masse de l'explosif tend donc à prendre une température supérieure à celle du bain d'huile dans laquelle elle est plongée*, le décalage étant d'autant plus grand que le chauffage est effectué plus lentement. A partir du moment où les pertes par convection et rayonnement ne compensent plus l'apport interne de calories la température s'élève spontanément jusqu'à déflagration de la masse entière de l'explosif.

Avec le mode opératoire usité ordinairement pour la détermination de la température de déflagration (élévation de la température du bain d'huile de 100 à 180° en 16 minutes, soit de 5° par minute) le décalage entre la température du bain et la température de l'explosif peut dépasser 20°.

Il y aurait donc avantage à déterminer les températures de déflagration en échauffant l'explosif le plus rapidement possible, mais

on se heurte ici à la difficulté d'obtenir l'équilibre de température entre le bain d'huile et la masse de l'explosif. Pour tourner cette difficulté nous avons songé à opérer sur une masse d'explosif aussi faible que possible et nous avons choisi le mode opératoire suivant :

Un copeau de poudre obtenu au microtome et pesant de 1 à 2 milligrammes, ou un agglomérat de coton nitré de poids analogue, est placé au centre d'une petite chambre cylindrique formée d'un tube de laiton de 12 mm. de diamètre obturé à ses parties inférieures et supérieures par des glaces à faces parallèles écartées de 6 mm. La canne d'un couple thermoélectrique fer constantan de 3 mm. de diamètre peut être glissée par un orifice latéral jusqu'en son milieu. La chambre cylindrique est introduite à frottement doux dans l'âme creuse d'une platine chauffante électrique se plaçant sur un microscope polarisant. Le four étant préalablement porté et maintenu à une température comprise entre 220 et 250°, l'atmosphère intérieure de la chambre dans laquelle est placée la poudre atteint en *un temps très court*, compris entre 50 et 70 secondes, une température voisine de 200° et dont on suit aisément la progression sur le galvanomètre.

On a eu soin de mettre le copeau de poudre au centre de la chambre cylindrique au voisinage immédiat de la pointe du couple thermoélectrique et sans contact avec la paroi métallique. Les températures indiquées ont été contrôlées par la fusion de corps finement cristallisés, à point de fusion connu, mis à la place du copeau de poudre ou à son voisinage immédiat, tels que la semicarbazide de l'acétophénone (F. 197-198°) l'acide, orthocoumarique (F. 210°), la saccharine (F. 221°).

Il est aisé de suivre au microscope les états successifs du copeau de poudre pendant l'élévation de la température et de saisir avec précision le moment de la déflagration qui se traduit par une flamme et la disparition brusque du copeau. Il est également aisé de constater si la fusion des cristaux a lieu avant la décomposition de la poudre.

Immédiatement avant la déflagration la poudre passe, le plus souvent, par un état pâteux et subit une ébullition.

Pour la presque généralité des poudres (plus de 150 expériences ont été faites avec des poudres à la nitrocellulose et à la nitroglycérine françaises, allemandes, italiennes, hollandaises, américaines), la déflagration a lieu entre 199° et 203° (après le fusion des cristaux de la semicarbazide de l'acétophénone). Des poudres à 25 0/0 de nitroglycérine du type sans dissolvant contenant des proportions variées de centralite (5 0/0, 8 0/0, 15 0/0, 20 0/0) ont déflagré comme une poudre à 50 0/0 de nitroglycérine sans centralite, à cette même température. Des cotons poudre avec des taux d'azote variés (10,94-11,91-13,19 0/0) ont déflagré à une température un peu plus élevée (210°).

Pour un mélange non gélatinisé de nitrocellulose et de nitroglycérine on a observé 197°, pour la nitroglycérine seule 206° (température sans doute un peu élevée par suite du refroidissement dû

à la vaporisation partielle de l'explosif), pour la tétranitropentaérythrite 213° (1).

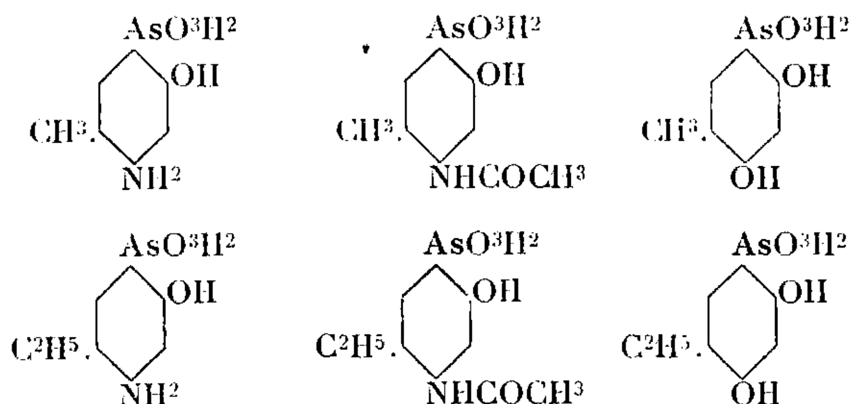
De l'ensemble de ces essais il résulte que la température de déflagration des poudres est non pas de 170° comme on l'admet généralement mais voisine de 200°. On remarquera que cette température de déflagration reste à peu de chose près constante quelle que soit la composition des poudres essayées: poudres à la nitrocellulose ou poudres à la nitroglycérine à taux variable de centralite. En ce qui concerne les cotons poudre non gélatinisés, leur température de déflagration (210°) *paraît indépendante du taux d'azote.* On doit noter que des cotons poudres qui possèdent d'après l'épreuve règlementaire de résistance à 110° des stabilités très différentes déflagrent pratiquement à la même température; c'est ainsi qu'un coton poudre à 13,93 0/0 d'azote dont la température de déflagration était de 210° ne possédait à l'épreuve à 110° qu'une résistance très faible voisine de 3 h. Cependant un coton poudre n'ayant subi aucun traitement de stabilisation, simplement lavé à l'eau froide a déflagré à une température remarquablement basse (154°).

N° 96. — Préparation d'acides arylarsiniques substitués homologues de l'acide résorcine arsinique et de l'acide oxy-2-acétylamino-4-phénylarsinique (270 Fourneau).

P. M. BARANGER.

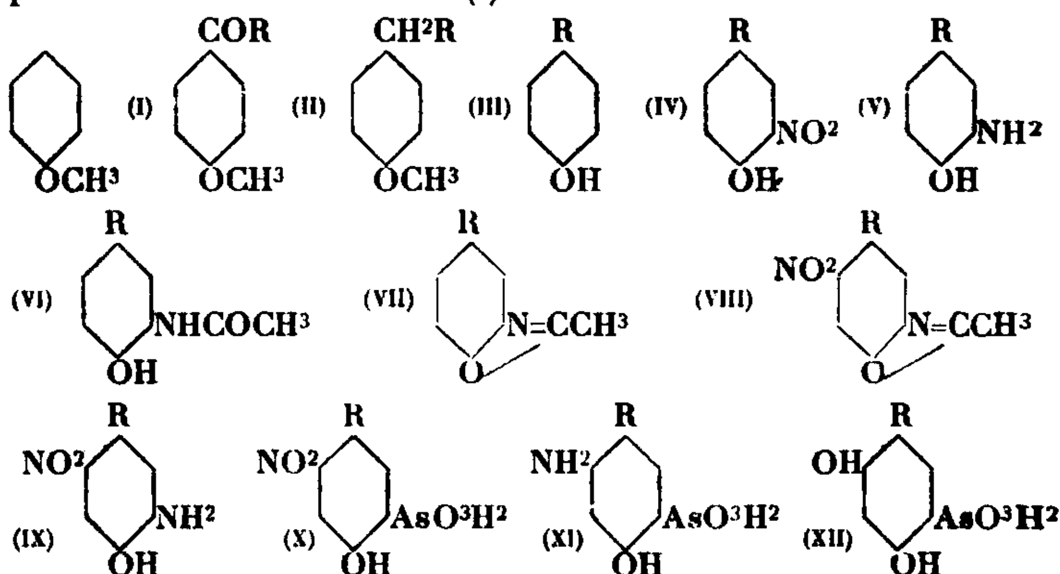
(4.7.1931.)

L'influence d'une chaîne carbonée de longueur croissante sur l'activité trypanocide des acides arylarsiniques, n'a pas encore été étudiée; c'est en vue de cette étude que les dérivés suivants ont été préparés :



(1) En introduisant un couple thermoélectrique dans la nitroglycérine chauffée au bain d'huile, W. O. SNELLING et G. G. STORN ont trouvé comme température de décomposition de cette substance 218° (Bureau of Mines Washington, Technical, papier n° 12).

Voici schématiquement indiquée la suite des opérations qui ont permis d'obtenir ces acides : (I).



Préparation des para-acyl-anisols. (I).

Les para-acyl-anisols s'obtiennent avec des rendements excellents en faisant tomber goutte à goutte le chlorure d'acide dans une solution d'anisol dans CS^2 anhydre et en présence de Cl^3Al (2).

Préparation des anisols parasubstitués. (II).

La réduction des acyl-anisols doit être effectuée avant la déméthylation, sinon celle-ci s'accompagne d'une résinification, due à la présence du groupe cétonique.

Elle s'opère par l'amalgame de zinc et l'acide ClH, 5 *n*. Nous avons employé le zinc en poudre. L'amalgame préparé à partir de cette poudre adsorbe complètement la cétone, par chauffage et agitation de quelques minutes en présence de ClH dilué.

La masse spongieuse ainsi obtenue est attaquée par une certaine quantité de ClH. 5 *n* qu'on renouvelle toutes les 4 heures jusqu'à consommation du zinc. Le rendement varie de 76 à 93 0/0.

Préparation des phénols parasubstitués. (III).

La déméthylation a été effectuée en faisant passer un courant de gaz BrH, dans la solution acétique concentrée de l'anisol substitué, maintenue à l'ébullition.

Préparation des ortho-nitro-phénols parasubstitués. (IV).

La nitration du phénol est effectuée au moyen de l'acide nitrique étendu en solution benzénique ou acétique, convenablement refroidie vers 0°.

(1) Une étude systématique a montré que la préparation des acides résorcine arsiniques par voie directe (action de l'acide arsénique sur les résorcines substituées) paraissait impossible.

(2) M. L. Bouvault, *C. R.*, t. **133**, p. 742.

Préparation des orthoamino-phénols parasubstitués. (V).

Ils se préparent à partir des nitrés correspondants par réduction en solution alcaline au moyen de l'hydrosulfite de sodium en quantité théorique.

Acétylamino-phénols parasubstitués. (VI).

L'acétylation a été opérée par action d'anhydride acétique en excès (20 0/0) sur les amino-phénols en suspension dans l'eau.

Ethénylamino-phénols parasubstitués. (VII).

Les acétylaminophénols distillés sous pression atmosphérique se décomposent en perdant une molécule d'eau pour donner les éthénylaminophénols.

Cette réaction est réversible, elle est favorisée par l'élimination des produits de la réaction.

Amino-2-aryl-4-nitro-5-phénols. (IX).

Ils s'obtiennent très facilement par nitration des éthénylaminophénols, au moyen du mélange sulfonitrique ou du mélange $NO^3K + SO^4H^2$ (pour le dérivé heptylé).

Les dérivés nitrés (VIII) obtenus, se décomposent très facilement en présence d'eau pour donner les acétylamino-nitro-phénols correspondants. Ces dérivés sont désacétylés par chauffage à l'ébullition avec ClH, 5 *n*, dans un courant de CO^2 (pour éviter l'oxydation).

Acides nitrophénol-arsiniques substitués. (X).

La méthode de Bart utilisée a donné des résultats de plus en plus mauvais, lorsque la longueur de la chaîne augmentait. Des essais systématiques effectués sur les dérivés propyl- et heptylont montré qu'elle était inapplicable à ces corps dans les conditions très nombreuses expérimentées. C'est pourquoi les phénols nitroaminés substitués en C^4, C^5, C^6 n'ont pas été préparés. Le passage aux acides arsiniques étant très probablement impossible.

Acides amino-phénol-arsiniques substitués et dérivés acétylés. (XI).

Le passage aux dérivés aminés à partir des dérivés nitrés s'effectue par réduction au moyen du sulfate ferreux en milieu alcalin.

Ces produits donnent par traitement à l'anhydride acétique en excès, les acides acétylaminoarylarsiniques correspondants.

Acides résorcine arsiniques substitués. (XII).

Ils ont été obtenus par diazotation des acides aminés et décomposition du sel de diazonium par SO^4H^2 en présence de SO^4Cu.

Partie expérimentale.

Acétyl anisol (3). — 200 gr. chlorure d'acétyle., 200 gr. anisol., 300 gr. Cl^3Al., 500 gr. CS^2 anhydre. R^t =96 0/0. Eb_{760} = 258°., Eb_{15} = 146°. F. 38-39° (alcool). Semicarbazone, F. 202°.

Parapropionylanisol. — Mêmes proportions. R^t = 93 0/0. Eb_{10} = 149-150° ,5. F. 20,5°. Semicarbazone, F. 177°.

Parabutyrylanisol (4). — R^t = 91 0/0. Eb_{19} = 158-159°. F. 21-22°. Semicarbazone, F. 183°.

Paraisovalérylanisol. — R^t = 80 0/0. Eb_{25} = 167°. Semicarbazone, F. 220° (déc.).

Paraheptanoylanisol (5). — R^t = 99 0/0. Eb_{25} = 203°. F. 43°. Semicarbazone, F. 130°.

Paraéthylanisol (6). — 5000 gr. Zinc amalgamé., 1000 gr. acétylanisol. R^t = 86 0/0. Eb_{16} = 83-84°. Odeur anisée.

Parapropylanisol (7). — Mêmes proportions que précédemment. R^t = 70 0/0. Eb_{22} = 107°. Odeur anisée.

Parabutylanisol (8). — R^t = 90 0/0. Eb_{33} = 130°. Odeur anisée.

Paraisopentylanisol (8). — R^t = 56 0/0. Eb_{15} = 121°. Odeur anisée.

Paraheptylanisol (9). — R^t = 78 0/0. Eb_{23} = 164°. Odeur faiblement anisée.

(3) Gattermann-Erhart, Maisch, *Ber.*, t. 38, p. 1202 ; Hollemann, *R.*, t. 10, p. 215; Charron, Zamanos, *C. R.*, t. 133, p. 742; Bou, *Bull.* (3), t. 17, p. 1201.

(4) Siegfried Skraup et Franz Nieten, *Ber.*, t. 57, p. 130, obtiennent le butyrylanisol par action de 115 gr. de chlorure de butyryle sur 115 gr. d'anisol dans 300 gr. d'éther de pétrole, en présence de 100 gr. de Cl^3Al. R^t = 43 0/0. Eb_{20} = 161-171° F. — 3°. Nous pensons que ce point de fusion a été pris sur le produit passant entre 161° et 171° insuffisamment purifié ce qui expliquerait la divergence avec le chiffre que nous avons trouvé.

(5) Skraup et Nieten, *Ber.*, t. 57, p. 130. [Même mélbode que (4).] R^t = 44,3 0/0. Eb_{17} = 192°. F. 40°.

(6) L'éthyl-anisol est obtenu par méthylation du phénol correspondant par Mochener, *Ber.*, t. 34, p. 1262 ; Klages, Eppelsheim, *Ber.*, t. 36, p. 3593. — Il est obtenu par réduction du paravinyl-anisol. K. et E. (Eb. = 199-200°). — Il est obtenu par réduction de l'acétyl-anisol par Treat B. Johnson and W. H. Hodge, *Am. Chem. Soc.*, t. 35, p. 1018. Eb. = 195-198°.

(7) Le parapropylanisol a été préparé à partir de l'anéthol. Klages, *Ber.*, t. 32, p. 1437 ; Orndorff, Morton, *Am Chem. Soc.*, t. 23, p. 196 ; Henbard, *C.*, 1907, I. p. 343 ; Daufresne, *Ber.*, t. 3, p. 324. *Ann. chem.* (8), p. 408. Eb_{700} = 213-215°.

(8) Le parabutyl-anisol est obtenu par réduction du butényl correspondant; Klages, *Ber.*, t. 37, p. 3999, par réduction du butyrylanisol; Skraup et Nieten, *Ber.*, t. 57, p. 1307. R^t = 75 0/0, Eb_{20} = 120-123°.

(9) Le paraisopentyl-anisol n'est pas décrit, on trouve seulement le pentylanisol normal; Skraup et Nieten, *Ber.*, t. 57, p. 1301. Eb_{14} = 124-125°.

Ethylphénol (10). — 300 gr. acétylanisol., 200 gr. acide acétique. $R^t = 93$ 0/0. Eb. = 217°. F. 45-46° (benzène). Odeur d'écurie.

Parapropylphénol (11). — Mêmes proportions que précédemment. $R^t = 90$ 0/0. $Eb_{19} = 120°$. F. 20-21°. Odeur analogue à celle de l'éthylphénol.

Parabutylphénol (12). — $R^t = 94$ 0/0. $Eb_{18} = 138$-139°. Odeur agréable.

Paraisopentylphénol. — $R^t = 80$ 0/0. $Eb_{14} = 126°$. Légère odeur agréable.

Paraheptylphénol (13). — $R^t = 87$ 0/0. $Eb_{24} = 176°$. F. 26°.

Orthonitrocrésol (14). — 150 gr. crésol., 300 gr. benzène., 450 gr. acide azotique, (acide ordinaire étendu de son volume d'eau). Température : 5°. $R^t = 95$ 0/0. F. 32° (alcool aqueux).

Oxy-1-propyl-4-nitro-6-benzène. — 250 gr. propyl-phénol., 750 gr. acide acétique., 120 gr. acide nitrique à 36°., 240 cm^3 eau. Température : 0-10°. $R^t = 72$ 0/0. $Eb_3 = 124°$.

Oxy-1-butyl-4-nitro-6-benzène. — 466 gr. butyiphénol., 1400 cm^3 acide acétique., 215 cm^3 acide nitrique à 36°., 430 cm^3 eau. $R^t =$ 71 0/0. Température : 0-5°. $Eb_{3,5} = 125°$.

Oxy-1-heptyl-4-nitro-6-benzène. — 83 gr. heptylphénol., 240 cm^3 acide acétique., 53 cm^3 acide nitrique à 36°., 90 cm^3 eau. Température : 6-10°. $R^t = 87$ 0/0. F. 38° (de l'alcool). $Eb_3 = 149$-150°.

Oxy-1-méthyl-4-amino-6-benzène (15). — 143 gr. nitro-crésol, 945 gr. lessive de soude étendue à 3500 cm^3., 640 gr. hydrosulfite. $R^t = 85$ 0/0 (il reste du produit en solution). F. 135° (déc.) (de l'eau). Paillettes brillantes.

Oxy-1-éthyl-4-amino-6-benzène. — 167 gr. nitroéthylphénol, 945 gr. lessive de soude étendue à 3500 cm^3., 640 gr. hydrosulfite de sodium. $R^t = 100$ 0/0. F. 137-138° (bloc déc.) de l'eau. Paillettes brillantes.

(10) L'éthyl-phénol s'obtient d'après ERRERA. *G.*, t. 14, p. 484; AUER, *Ber.*, t. 17, p. 670, par action de l'éthanol sur le phénol en présence de Cl^2Zn. F. 47°. — D'après ZINCKE, *Ann. Chem.*, t. **322**, p. 187, par fusion alcaline de l'éthyl-phénol sulfoné. F. 47°. — D'après E. CLEMMENSEN, *Ber.*, t. **47**, p. 51, par réduction de la paraoxyacétophénone au moyen de l'amalgame de zinc. F. 45-46°.

(11) Le parapropyl-phénol est obtenu par fusion alcaline par SPICA, *G.*, t. 8, p. 411; par réduction du propionyl-phénol par E. CLEMMENSEN, *Ber.*, t. 47, p. 51. Eb. = 228°. F. 21-22°.

(12) Le parabutyl-phénol est obtenu par R. READ and D. B. MULLIN, *Am. Chem. Soc.*, t. **50**, p. 1763. Eb. = 121-123° à partir du butyl-benzène. — Il est préparé par réduction de la cétone correspondante par G. SANDULESCO et A. GIRARD, *Bull.* (4), t. **47**, p. 1310. $R^t = 86$ 0/0. F. 22°.

(13) Le paraheptyl-phénol est préparé par COULTHARD, MARSHALL et PYMANN, *Chem. Soc.*, 1930, p. 280-292, par réduction de l'heptoyl-phénol. F. 24°. Eb. = 165°; G. SANDULESCO et A. GIRARD le préparent par la même méthode, *Bull.*, (4), t. **47**, p. 1310. $Eb_9 = 157°$. $R^t = 73$ 0/0. F. 26°.

(14) Le nitrocrésol est préparé par SCHULTZ, *Ber.*, t. 40, p. 4324.

(15) L'oxy-1-méthyl-4-amino-6-benzène est préparé par NOELTING et KOHN, *Ber.*, t. 17, p. 351, et par G. ODDO, E. PUXEDDA, *Ber.*, t. **38**, p. 2754. F. 135°.

Oxy-1-propyl-4-amino-6-benzène. — **Mêmes proportions que précédemment.** $R^t = 100$ 0/0. F. 143° (déc.) de l'eau.

Oxy-1-butyl-4-amino-6-benzène. — $R^t = 100$ 0/0. F. 138° (déc.) de l'eau.

Oxy-1-heptyl-4-amino-6-benzène. — $R^t = 100$ 0/0. F. 130° (déc.) de l'eau.

Oxy-1-acétylamino-2-méthyl-4-benzène (16). — 200 gr. aminocrésol., 300 gr. d'eau., 200 gr. anhydride acétique. $R^t = 100$ 0/0. F. 159-160° (déc.) de l'eau. Longues aiguilles.

Oxy-1-acétylamino-2-éthyl-4-benzène. — Mêmes proportions. $R^t = 95$ 0/0 à partir du nitré. F. 104-105° (déc.) de l'eau. Aiguilles prismatiques.

Oxy-1-acétylamino-2-propyl-4-benzène. — $R^t = 92$ 0/0 à partir du nitré. F. 130° (déc.) de l'eau. Aiguilles prismatiques.

Oxy-1-acétylamino-2-butyl-4-benzène. — $R^t = 90$ 0/0 à partir du nitré. F. 91-92° (déc.). Aiguilles prismatiques.

Oxy-1-acétylamino-2-heptyl-4-benzène. — $R^t = 90$ 0/0 à partir de l'amino phénol. F. 112° (déc.) de l'acide acétique dilué ou de l'alcool étendu.

Ethénylamino-paracrésol (17). — $R^t = 85$ 0/0. $Eb_{18} = 110$-111°, $Eb_{754} = 220°$.

Ethénylamino-4-éthylphénol. — $R^t = 90$ 0/0. $Eb_{25} = 130°$.

Ethénylamino-4-propylphénol. — $R^t = 92$ 0/0. $Eb_{18} = 136°$.

Ethénylamino-4-butylphénol. — $R^t = 93$ 0/0. $Eb_{18} = 146$-148°.

Ethénylamino-4-heptylphénol. — $R^t = 85$ 0/0. $Eb_{18} = 187°$.

Amino-2-méthyl-4-nitro-5-phénol. — 200 cm^3 éthénylaminocrésol., 1000 cm^3 mélange sulfonitrique (1 vol. acide nitrique 36° B. + 2 vol. acide sulfurique). Température — 5°. $R^t = 100$ 0/0, en nitroéthénylaminocrésol F. 132°. Ce corps se transforme au contact de l'eau acidulée en acétylamino-2-méthyl-4-uitro-5-phénol. F. 242°. Ce dernier donne par désacétylation au moyen de 2000 cm^3 de ClH, 5 *n*, le produit cherché. $R^t = 70$ 0/0. F. 199-220° (déc.). Cristaux rouges plus ou moins foncés.

Amino-2-éthyl-4-nitro-5-phénol. — 120 gr. éthényl-amino-éthylphénol., 600 cm^3 mélange sulfonitrique. $R^t = 100$ 0/0, en nitroéthénylaminoéthyl-phénol. F. 69°. Aiguilles incolores, brillantes, soyeuses très solubles dans l'alcool.

L'eau acidulée transforme ce produit en acétylaminonitroéthylphénol. F. 196°. Jaune, peu soluble dans l'alcool.

Désacétyler par 2200 cm^3 de ClH, 5 *n*, dans un courant de CO^2. $R^t = 100$ 0/0. F. 155-156° (déc.) de l'alcool aqueux ; cristaux bruns rouges brillants et durs.

(16) L'oxy-1-acétylamino-2-méthyl-4-benzène est préparé par Noeltino et Kohn, *Ber.*, t. 17, p. 361.

(17) L'éthénylamino-paracrésol est préparé par Noeltino et Kohn, *Ber.*, t. 17, p. 361 par action de l'anhydride acétique en excès et d'acétate de sodium anhydre sur le chlorhydrate d'amino-crésol.

Amino-2-propyl-4-nitro-5-phénol. — 145 gr. éthénylaminopropylphénol. 270 cm^3 mélange sulfonitrique. Le nitroéthényl-propylphénol eat huileux, on ne l'isole pas. Aucontact de l'eau acidulée il donne l'acétylaminopropylphénol. F. 160° (déc.). La désacétylation donne le corps cherché. F. 125-126° (déc.). Cristaux bruns brillants.

Amino-2-heptyl-4-nitro-5-phénol. — La nitration est difficile et exige un mélange nitrant : 40 gr. NO^3K séché à 110°,. 150 gr. acide sulfurique 100 0/0, dans lequel on ajoute 60 gr. d'éthénylaminoheptylphénol. Le produit nitré recristallisé dans l'alcool se présente sous forme de cristaux parallélépipédiques, F. 119-120° (déc.). La désacétylation est très pénible, elle a été effectuée au moyen d'alcool ammoniacal : 2 gr. de produit et 30 cm^3 d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac sont chauffés en tube scellé à 100° pendant 100 heures. L'aminoheptyl-phénol précipite en étendant d'eau et neutralisant par l'acide acétique sous forme de flocons bruns cristallins. F. 76° (déc.).

Acide oxy-2-nitro-4-méthyl-5-phényl-arsinique. — On emploie les conditions usuelles de fixation de AsO^3H^2 par la méthode de Bart : Nitro aminophénol, $16^{gr},8$ (1/10 mol.)., eau, 50 cm^3, ClH, 7,6*n* 37 cm^3. Nitrite de sodium 5*n*, 21 cm^3. Arsénite de sodium. 40 gr. eau. 100 cm^3. Sulfate de cuivre (solution saturée) 5 cm^3. R^t = 30 0/0. Prismes incolores. Analyse : As. 0/0 Trouvé 23,9, H^2O 0/0 11,6. Calculé pour deux molécules d'eau de cristallisation As 0/0 23,9, H^2O 0/0 11,5.

Acide oxy-2-nitro-4-éthyl-5-phényl-arsinique. — Après onze essais systématiques préliminaires les conditions suivantes sont adoptées :

a) 27 gr. amino-phénol., $34^{cm3},5$ eau., 51 cm^3 ClH 7,4*n*. *b*) $31^{cm3},5$ nitrite de sodium 5*n*. *c*) 60 gr. arsénite de sodium, 150 cm^3 eau., $7^{cm},5$ SO^4Cu (solution saturée), 75 cm^3 soude 2*n*. La diazotation est faite à 10° et terminée par abandon d'une demi-heure jusqu'à retour à 10°. La solution de diazoïque est versée dans le mélange *c* et abandonnée à la glacière 15 jours puis à la température ordinaire pendant 15 jours, en agitant chaque jour. La décomposition étant terminée on traite à froid par le noir Carboraffin ; pour retenir les goudrons phénoliques, on filtre et précipite l'acide arsenical par ClH concentré. Les eaux mères sont évaporées et le résidu repris par le méthanol. La solution méthanolique évaporée jusqu'à consistance sirupeuse cristallise par addition d'eau. R^t =42 0/0. Analyse. Trouvé : As. 0/0 22,8., H^2O 0/0 10,5. Calculé pour $2H^2O$ de cristallisation : As. 0/0 22,9., H^2O 11.

Acide oxy-2-amino-4-méthyl-5-phényl-arsinique. — *a*) $3^{gr},1$ acide arsenical nitré., *b*) $29^{gr},6$ SO^4Fe., 38 cm^3 eau. *c*) 25 cm^3 lessive de soude. L'acide arsenical nitré dissous dans un peu d'eau alcaline est versé dans *b*, on maintient à 40° et ajoute peu à peu *c* en agitant, après un repos de trente minutes on filtre à chaud. Finalement après des lavages réitérés, neutralisation par SO^4H^2, concentration dans le vide et séparation par refroidissement du sulfate de sodium, on obtient en acidulant, un précipité cristallin de l'acide arsenical cherché. R = 61 0/0. Analyse. Trouvé : As. 0/0 26,1., H^2O 0/0 12,6.

Calculé : (pour $2H^2O$ de cristallisation) : As. 0/0 26,4., H^2O 0/0 12,7.

Sel sodique : 1 gr. acide.. 0^{cm^3},3 soude $2n$; par addition d'alcool le sel de sodium précipite en cristaux fins.

Dérivé acétylé : 1^{gr},8 acide arsenical., 0^{cm^3},5 anhydride acétique 3 cm^3 eau. En chauffant doucement, filtrant la solution chaude et refroidissant, le dérivé acétylé précipite. Les cristaux sont en forme de pétale de marguerite.

Sel monosodiqne du dérivé acétylé : Par dissolution dans 1 cm^3 de soude, $2n$ et addition d'alcool on obtient de beaux cristaux réunis en houppes d'aiguilles.

Acide oxy-2-amino-4-éthyl-5-phényl-arsinique. — S'obtient comme précédemment. $R^t = 42$ 0/0. Cristaux prismatiques réunis en houppes d'aiguilles. Analyse. Trouvé : As. 0/0 25,6, H^2O 0/0 12,0. Calculé pour $2H^2O$ de cristallisation : As. 0/0 25,1., H^2O 0/0 12,05.

Sel monosodique : Obtenu comme précédemment.

Dérivé acétylé et sel monosodique : Ils s'obtiennent comme les précédents, ils se présentent sous forme d'aiguilles très fines et enchevêtrées.

Acide dioxy-2.4-méthyl-5-phényl-arsinique. — *a*) 1^{gr},2 acide arsenical aminé., 5 cm^3 SO^4H^2 10 0/0. *b*) 1^{cm^3},05 nitrite de sodium $5n$. *c*) 2 cm^3 SO^4H^2 10 0/0, 2 cm^3 eau, 0 cm^3 SO^4Cu (solution saturée).

La diazotation est effectuée à 0°. On verse le sel de diazoïque dans *c*, la décomposition s'opère normalement. Après neutralisation, séparation du sulfate de sodium et acidulation par ClH le produit attendu ne précipite pas. Il est nécessaire de traiter la solution sodique par le noir Carboraffin, puis après filtration de concentrer à petit volume; cette liqueur acidulée par ClH concentré, abandonne lentement des cristaux prismatiques groupés en étoile. $R^t = 15$ 0/0. Analyse. Trouvé : As. 0/0 24,5., H^2O 0/0 17,9. Calculé : pour $3H^2O$ de cristallisation, As. 0/0 21,8., H^2O 0/0 17,8.

Sel de Sodium : Il se présente sous forme d'aiguilles très fines enchevêtrées.

Acide dioxy-2.4-éthyl-5-phényl-arsinique. — La décomposition du sel diazoïque doit être opérée à la température ordinaire. Le mélange résultant est neutralisé par le carbonate de sodium, filtré, acidulé par ClH, concentré, évaporé à sec. Le résidu repris par le méthanol donne une solution méthanolique qui est évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. En ajoutant quelques gouttes d'eau, l'acide arsenical cristallise par suite de formation de cristaux à trois molécules d'eau, offrant l'aspect de prismes longs et fins. $R^t = 77$ 0/0. Légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'acide acétique et l'acétone. Analyse. Trouvé: As. 0/0 23,7., H^2O 0/0 17,4. Calculé : pour $3H^2O$ de cristallisation, As. 0/0 23,7., H^2O 0/0 17,1.

Sel de sodium : Il est très difficile à obtenir, car il possède une solubilité notable dans l'alcool. On l'obtient sous forme de cristaux peu nets, par évaporation lente, de sa solution aqueuse dans un dessicateur.

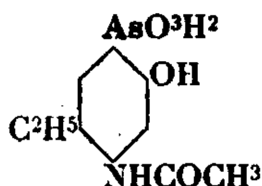
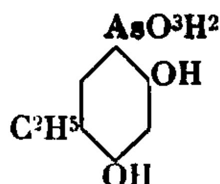
Essais thérapeutiques : Le tableau suivant rassemble les indices

thérapeutiques des homologues inférieurs : acide oxy-2-amino-4-phényl-arsinique (269 Fourneau); acide oxy-2-acétylamino-4-phényl-arsinique (270 Fourneau); acide dioxy-2.4-phényl-arsinique, et les indices thérapeutiques des acides arsenicaux préparés dans ce travail. D M T désigne la dose maximum tolérée; D C la dose curative; T/C le rapport de ces deux doses.

Ces coefficients se rapportent aux solutions des sels monosodiques et sont relatifs aux Tr. Brucei de la souris.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

		D M I	D C	T/C
AsO^3H^2, OH, NH^2	(269 Fourneau)	0,015	0,002	8
AsO^3H^2, OH, $NHCOCH^3$	(270 Fourneau)	0,020	0,001	20
AsO^3H^2, OH, OH		0,022	0,009	2,5
AsO^3H^2, OH, CH^3, NH^2		0,005		< 1
AsO^3H^2, OH, CH^3, $NHCOCH^3$		0,010		< 1
AsO^3H^2, OH, CH^3, OH		0,005	0,0035	1,4
AsO^3H^2, OH, C^2H^5, NH^2		0,010		< 1

	0,015	$\leqslant 1$
	0,010	< 1

Conclusions.

Le fait d'avoir introduit CH^3 ou C^2H^5 dans l'acide résorcine arsinique et dans les acides 269 et 270, apparaît comme nettement défavorable au point de vue thérapeutique. L'activité thérapeutique du 270 Fourneau disparaît en effet complètement dans ses homologues supérieurs. Ceci est en opposition avec ce qui est en général constaté dans les études déjà faites de l'influence d'une chaîne sur l'activé physiologique d'une molécule donnée, cette activité étant modifiée progressivement mais non supprimée.

Dans un autre mémoire nous chercherons à rattacher ces résultats à l'étude des possibiliités de réduction, in vivo, de ces acides arsiniques en arsénoxyde.

Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur
(M. Fourneau, directeur), Paris.

N° 97. — Dosage de quelques dérivés du phénol et de l'acide salicylique par pesée du rouge de Lautemann; par M. Maurice FRANÇOIS et Mlle Laure SEGUIN.

(6.7.1931.)

Nous avons montré précédemment (1) que la réaction basée sur le chauffage du phénol avec l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique donnait un résultat positif avec presque tous les phénols usuels et qu'il en était de même pour la réaction basée sur l'emploi du chloroforme en présence de la potasse solide.

Si nous continuons à envisager la généralité d'autres réactions, il est possible de montrer que la formation d'un précipité d'aristol par action d'une solution d'iode sur la solution alcaline d'un phénol ne se produit pas qu'avec le seul thymol. Si l'on entend par aristols des composés iodés insolubles et généralement colorés se déposant immédiatement, une étude sommaire montre que le phénol ordinaire n'en donne pas, mais qu'on en obtient avec plusieurs phénols monoatomiques usuels : le thymol, le carvacrol, le naphtol α, le naphtol β et le gaïacol. Les phénols diatomiques et

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1931 [4], t. 49, p. 680.

triatomiques se comportent d'une façon différente et il ne se produit aucun précipité avec la pyrocatéchine, l'hydroquinone, la résorcine, l'orcine, la phloroglucine et le pyrogallol, lorsqu'on traite par l'iode leurs solutions alcalines, même après un certain temps.

Ces faits n'avaient pas complètement échappé à Messinger et Vortmann (2), et, d'autre part, il est bien connu depuis les travaux de Lautemann (3) et ceux plus récents et plus clairs de Bougault (4) que le phénol ordinaire donne lentement quand on fait agir à chaud un excès d'iode sur sa solution dans le carbonate de sodium, un composé iodé insoluble désigné sous le nom de rouge de Lautemann et manifestement parent des aristols. Si cette parenté était mieux établie, on pourrait dire que tous les phénols monoatomiques usuels donnent des aristols.

Sans entrer dans des discussions théoriques sur la constitution des aristois et du rouge de Lautemann, ni sur le rôle que l'acide hypoiodeux joue dans leur formation, il est permis de dire, en se plaçant uniquement au point de vue pratique, que le rouge de Lautemann est un aristol à formation lente. La parenté de ces deux ordres de composés apparaîtra tout à fait nettement lorsque nous aurons dit que pour la formation du rouge de Lautemann, nous avons remplacé avantageusement le carbonate de sodium par la soude caustique, sans changer en rien la composition et les propriétés du corps obtenu. Les réactifs devenant les mêmes et le rouge de Lautemann se déposant parfaitement à froid en 24 heures, il est permis de dire que le rouge de Lautemann est un aristol qui se dépose lentement. Il ne semble pas qu'il y ait d'autre différence fondamentale, les propriétés un peu particulières de ce rouge pouvant s'expliquer par le fait bien connu que les dérivés du premier terme d'une série ont des caractères spéciaux.

Si donc on accepte l'assimilation du rouge de Lautemann à l'aristol, on peut dire que tous les phénols monoatomiques usuels donnent des aristois.

Le but de notre travail n'est pas d'insister sur ces similitudes et ces dissemblances, mais de tirer parti des faits qui viennent d'être exposés pour établir des procédés de dosage de quelques phénols et dérivés de phénols. La classe des phénols est d'une grande importance par ses applications en industrie et en pharmacie et cependant il n'y en a peut-être pas en Chimie Organique, qui soit si pauvre en procédés de dosage. Les méthodes basées sur la formation de dérivés bromés et par lesquelles on dose l'acide salicylique et quelques autres dérivés phénoliques, en employant le brome naissant, ne donnent pas, il faut bien le dire, une entière satisfaction et il ne reste pour certains composés que la détermination du point de fusion.

Parmi les procédés de dosage que nous donnerons, ceux qui sont

(2) Messinger et Vortmann, *Ber.*, 1889, t. **22**, p. 2313 et t. **23**, p. 2755.
(3) Lautemann, *Liebi'gs Ann.*, 1861, t. **120**, p. 309.
(4) Bougault, *J. Pharm. et Chim.* 1908, [6], t. **28**, p. 145.

basés sur la pesée du rouge de Lautemann sont tout à fait exacts et ils remplaceront avec avantage les procédés au brome dans les expertises et les analyses de prélèvement; ceux qui sont basés sur la pesée des aristols sont seulement satisfaisants. Nous marquons cette distinction en faisant remarquer que c'est déjà un avantage de mettre quelque chose où il n'y avait rien et en notant que nous avons pour habitude d'être très difficiles au point de vue de l'exactitude.

Dosages basés sur la pesée du rouge de Lautemann.

M. Bougault a montré combien était exact le dosage de l'acide salicylique sous forme de rouge de Lautemann, même quand cet acide salicylique est mélangé à des acides non phénols. Il avait appliqué le procédé à un dosage d'acide salicylique en présence d'acide benzoïque. Nous n'en donnerons pas moins la technique à suivre, parce que nous l'avons notablement modifiée, en particulier en substituant la soude au carbonate de sodium et parce que nous désirons l'appliquer à divers salicylates : salicylate de sodium, salicylate de bismuth, salicylate de méthyle, salicylate de phénol, salicylate de naphtol, acide acétylsalicylique.

Nous avons dit que pour la formation du rouge de Lautemann, nous avions substitué la soude caustique au carbonate de sodium. Cette substitution présente plusieurs avantages : *a*) Elle rend identique, à la température près, la préparation du rouge de Lautemann et celle des aristols; *b*) elle substitue à l'action de l'iode sur le carbonate de sodium dont les produits ne sont pas exactement connus, l'action de l'iode sur la soude, action beaucoup mieux étudiée, ce qui peut être utile dans les études portant sur le mécanisme de la formation du rouge de Lautemann; *c*) l'emploi de la soude caustique est avantageux pour la dissolution de la prise d'essai lorsque la substance est insoluble dans l'eau et le carbonate de soude, la sodium caustique produisant les saponifications utiles.

On attribue au rouge de Lautemann la formule brute $C^{12}H^4I^4O^2$ et on admet qu'il peut être représenté par une formule cyclique qui en fait un dérivé quinonique.

Son poids moléculaire est 688; mais une molécule correspond à deux molécules de phénol ou d'acide salicylique, ce dont il faudra tenir compte dans les calculs et dans l'établissement des coefficients. Le rouge de Lautemann ne se forme qu'aux dépens du phénol ordinaire. Si l'acide salicylique en donne, c'est qu'il subit une transformation préalable en phénol.

Nous avons pu obtenir le rouge de Lautemann à l'état cristallisé. Il suffit pour cela de disposer l'expérience de façon que sa formation soit très lente. On introduit dans une fiole : 0gr,500 d'acide salicylique, 100 cm³ d'eau et 10 gr. de carbonate de sodium cristallisé. La dissolution de l'acide salicylique étant opérée, on ajoute 5 cm³ de solution concentrée d'iode (iode 12gr,70; iodure de potassium 20 gr. pour 100 cm³) et on abandonne au repos à froid.

Dans les 48 h., il se produit un dépôt de rouge de Lautemann, se présentant sous forme d'aiguilles microscopiques à contours bien déterminés, quand on l'examine avec l'objectif 7. Les cristaux présentent une couleur vieux rose quand on les examine par transparence.

1. Dosage du phénol ordinaire.

La prise d'essai doit osciller autour de 0gr,200. Le phénol étant difficile à peser, on a intérêt à en peser une forte quantité, par exemple 2 gr., dans une fiole jaugée de 100 cm³. On dissout dans l'eau additionnée de quelques gouttes de lessive de soude, complète au trait et prélève 10 cm³ de cette solution comme prise d'essai définitive.

A cette prise d'essais placée dans une fiole conique de 250 cm³, on ajoute 5 cm³ de lessive de soude pure (D = 1,33) et 100 cm³ d'eau. On porte sur le bain-marie bouillant pendant 20 mm. pour permettre au liquide d'atteiudre une température voisine de 95°. On ajoute alors par portions de 1 cm³ environ, de la solution concentrée d'iode. (Iode 12gr,70; iodure de potassium 20 gr.; eau q. S. pour 100 cm³) jusqu'à ce que le liquide ait une coloration brune marquée. C'est seulement à ce moment que le rouge de Lautemann apparaît, mais le dépôt devient aussitôt très abondant. Laisser une heure sur le bain-marie bouillant en veillant à ce que l'iode libre soit jusqu'à la fin en excès marqué, ce que l'on apprécie par la coloration brune du liquide.

Après refroidissement, on fait disparaître l'iode libre par addition ménagée de sulfite neutre de sodium et recueille le rouge sur un double filtre équilibré de 11 cm. de diamètre. Il est difficile de procéder à des lavages par décantation en raison du volume considérable du précipité. Pour y suppléer, on ne doit pas faire moins de 7 à 8 lavages du précipité sur les filtres.

Les filtres sont séchés à 100° et pesés.

Le poids du rouge de Lautemann multiplié par le rapport 94/344, c'est-à-dire par le coefficient 0,2732 donne le phénol.

Vérification. — Prise d'essai en phénol pur : 0gr,1894; rouge de Lautemann obtenu : 0gr,6898; phénol trouvé : 0gr,1884; phénol pur pour cent : 99,47.

2. Dosage de l'acide salicylique.

Le dosage de l'acide salicylique se fait en suivant la même technique que pour le dosage du phénol. Il n'y a pas nécessité ici de prendre comme prise d'essai une partie aliquote d'une solution, l'acide salicylique étant d'une pesée facile.

Pour le calcul, le poids du rouge de Lautemann doit être multiplié par le rapport 138/344, c'est-à-dire par le coefficient 0,4012.

Vérification. — Prise d'essai en acide salicylique pur : 0gr,2784; rouge de Lautemann obtenu : 0gr,6902; acide salicylique dans la prise d'essai : 0gr,2769 ; acide salicylique pour cent : 99,46.

3. Dosage de l'acide salicylique dans le salicylate de sodium.

Pour l'essai du salicylate de sodium, on se borne fréquemment, après avoir déterminé la quantité d'eau d'interposition, à doser dans le sel desséché le sodium à l'état de sulfate de sodium anhydre. Ces déterminations sont insuffisantes et elles seront avantageusement complétées par le dosage de l'acide salicylique sous forme de rouge de Lautemann.

La prise d'essai en sel desséché sera voisine de 0gr,200, le sodium n'entrant dans la molécule que pour une proportion inférieure à 15 0/0 et la technique à suivre sera exactement celle que nous venons de donner pour l'acide salicylique.

Il est évident que le dosage de l'acide salicylique dans les autres salicylates alcalins, en particulier dans le salicylate de lithium, se fera de même.

L'exactitude du dosage ressort de la vérification faite pour l'acide salicylique.

4. Dosage de l'acide salicylique dans le salicylate de bismuth.

Pour l'analyse des salicylates de bismuth, on se borne généralement à doser le bismuth à l'état d'oxyde anhydre, détermination insuffisante.

La prise d'essais en sel desséché doit être voisine de 0gr,500. Y ajouter 50 cm³ d'eau et 5 cm³ de lessive de soude pure, puis porter sur le bain-marie bouillant pendant une heure. L'acide salicylique entre en dissolution dans la soude, tandis qu'il se dépose de l'oxyde de bismuth légèrement jaune.

Cet oxyde très dense se prête bien aux lavages. On décante le liquide sur un petit filtre sans plis disposé sur une fiole conique de 250 cm³ et procède au lavage de l'oxyde par décantation.

Les liqueurs filtrées sont prêtes pour le dosage de l'acide salicylique. Il suffit donc de porter la fiole conique sur le bain-marie bouillant et d'y ajouter jusqu'à excès bien marqué de la dissolution d'iode forte (5), pour voir apparaître le rouge de Lautemann et se trouver dans les conditions du dosage d'acide salicylique indiquées précédemment.

5. Dosage de l'acide salicylique dans l'aspirine. Dosage de l'aspirine.

L'aspirine (acide acétyl-salicylique) se dédoublant avec une extrême facilité en salicylate alcalin et acétate alcalin sous l'influence des alcalis, il nous est apparu qu'elle pourrait peut-être se prêter à un dosage de l'acide salicylique sous forme de rouge de Lautemann.

(5) Par solution d'iode forte, nous entendrons pour tout cet article la solution contenant : Iode 12gr,70; iodure de potassium 20 gr.; eau q. S. pour 100 cm³.

L'expérience a confirmé nos prévisions et nous avons pu observer que la solution de 5 cm³ de lessive de soude dans 100 cm³ d'eau employée dans notre technique précédente produit, à la température du bain-marie, une saponification totale de l'aspirine.[1]

En fait, l'apparition du rouge de Lautemann est aussi rapide quand on agit sur l'aspirine que quand on expérimente sur l'acide salicylique.

La prise d'essai doit être voisine de 0gr,300. La technique est exactement la même que pour l'acide salicylique.

Si l'on désire exprimer les résultats en acide salicylique, on multipliera le poids du rouge de Lautemann par le coefficient 0,4012.

Si l'on désire exprimer en aspirine, on multipliera par le rapport 180/344, c'est-à-dire par le coefficient 0,5232.

Les résultats sont exacts.

Vérification. — Prise d'essai en aspirine : 0gr,3368; rouge de Lautemann obtenu : 0gr,6422; coefficient : 0,5232; aspirine dans la prise d'essai : 0gr,3359; aspirine pure pour cent : 99,73.

6. Dosage du salol.

Le salol (salicylate de phénol) est un composé stable que l'on doit saponifier par une action soutenue de la potasse alcoolique, si l'on veut séparer ses deux constituants, le phénol et l'acide salicylique. *A priori*, il pouvait donc être douteux qu'il fournisse du rouge de Lautemann dans les conditions employées précédemment. A la vérité, s'il doit en produire, il en produira à la fois par le phénol et par l'acide salicylique qu'il renferme. L'expérience a montré que le salol, dans les mêmes conditions que l'acide salicylique se transforme quantitativement en rouge de Lautemann et qu'on pouvait parfaitement le doser sous cette forme.

Pour ce corps nous rappellerons partiellement la technique à suivre.

La prise d'essai, voisine de 0gr,250, est placée dans une fiole conique de 250 cm³. On ajoute 100 cm³ d'eau et 5 cm³ de lessive de soude pure et porte sur le bain-marie bouillant, pendant une heure. Le salol se dissout lentement, mais complètement.

A ce moment, on ajoute de la solution d'iode forte par petites portions de 1 cm³ environ jusqu'à teinte brune persistante indiquant qu'il y a un excès d'iode libre. On voit alors apparaître le rouge de Lautemann. On laisse une heure sur le bain-marie bouillant et poursuit le dosage comme pour l'acide salicylique.

Le salol, ayant pour poids moléculaire 214 et fournissnt une molécule de rouge de Lautemann de poids moléculaire 688, on transforme le rouge de Lautemann en salol, en en multipliant le poids par le rapport 214/688, c'est-à-dire par le coefficient 0,3110.

Vérification. — Prise d'essai en salol : 0gr,1835; rouge de Lautemann obtenu : 0gr,5855; coefficient : 0gr,3110; salol dans la prise d'essai : 0gr,1821; salol pur pour cent : 99,20.

7. Dosage du bétol.

Nous reportons à notre prochain mémoire, le dosage du bétol (salicylate de naphtol β).

8. Dosage du salicylate de méthyle.

Le salicylate de méthyle étant facilement saponifié par la soude, il doit être possible d'en doser l'acide salicylique à l'état de rouge de Lautemann.

La technique adoptée a été la suivante :

On fait passer dans un ballon de 250 cm³, taré avec précision, 3 cm³ du salicylate de méthyle. On reporte sur la balance et prend exactement le poids de la prise d'essai.

On ajoute à cette prise d'essai 50 cm³ d'eau, 50 cm³ d'alcool à 95° et 20 cm³ de lessive de soude. Après avoir relié le ballon à un réfrigérant à reflux, on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant 2 heures.

A ce moment, le liquide est homogène et ne présente plus l'odeur tenace du salicylate de méthyle.

On fait passer ce liquide dans une capsule de porcelaine, ajoute les eaux de lavage du ballon et chauffe au bain-marie presque à siccité pour chasser l'alcool.

Le résidu est repris par l'eau employée par petites portions et la solution est transvasée dans une fiole jaugée de 200 cm³, que l'on achève de remplir jusqu'au trait avec les eaux de lavage de la capsule. Le mélange ayant été rendu homogène, on y dose l'acide salicylique sur des prises d'essai de 20 cm³, correspondant approximativement à 0gr,350 de salicylate de méthyle.

Pour cela, on fait écouler la prise d'essai de 20 cm³ dans une fiole conique de 250 cm³. Elle contient déjà 2 cm³ de lessive de soude on en ajoute à nouveau 3 et porte sur le bain-marie bouillant pendant une heure.

A ce moment, on verse dans la fiole (en filet) un excès de la solution d'iode forte (soit environ 70 cm³), maintient sur le bain-marie pendant une heure et procède à la récolte et à la pesée du rouge de Lautemann suivant ce qui a été dit pour l'acide salicylique.

Le salicylate de méthyle a pour poids moléculaire 152. Sa molécule fournit une demi-molécule de rouge de Lautemann, soit 344. On transformera donc le rouge de Lautemann en salicylate de méthyle en multipliant son poids par le rapport 152/344, soit par le coefficient 0,4418.

Vérification. — Prise d'essai en salicylate de méthyle : 0gr,3840: rouge de Lautemann obtenu : 0gr,874 ; coefficient : 0,4418 ; salicylate de méthyle trouvé : 0gr,3861 ; salicylate de méthyle pur pour cent : 100,54.

9. Dosage de la phtaléine du phénol.

Nous appuyant sur les mêmes principes, nous avions entrepris le dosage de la phtaléine du phénol, dosage particulièrement diffi-

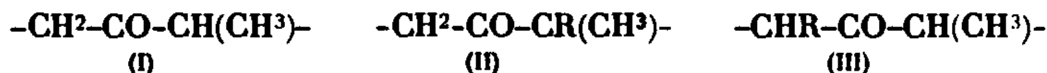
cile. Après une action préalable spéciale, nous avons obtenu en abondance du rouge de Lautemann. Toutefois, nous n'avons pas eu jusqu'ici des résultats numériques qui puissent nous satisfaire. Nous ne publions donc pas de méthode et nous nous proposons de poursuivre cette étude.

Nous pensons d'ailleurs que cet insuccès tient principalement à ce que nous n'avons pas eu à notre disposition un échantillon pur de phtaléine du phénol.

N° 98. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (1er mémoire); par M. R. CORNUBERT.

7.7.1931.

En collaboration avec M. A. Haller nous avons montré que la cétone de méthylation ou d'éthylation de l'α-méthylcyclohexanone (de type I) (1), la cétone de méthylation de l'α-méthylcyclopentanone (de type I) (2) obtenues par la méthode à l'amidure de sodium, étaient surtout constituées par l'isomère qui a été appelé « dissymétrique » (de type II) mais contenaient cependant une petite quantité d'un isomère qui, par opposition, a été dénommé « symétrique » (de type III) bien que les groupes alcoyle puissent être différents et qu'il ne puisse plus alors être question de symétrie véritable. Ce qualificatif ne concerne évidemment que la répartition des groupes alcoyle autour du carbonyle :



$-CH^2-CO-CH(CH^3)-$ (I) $-CH^2-CO-CR(CH^3)-$ (II) $-CHR-CO-CH(CH^3)-$ (III)

La cétone de type il a été caractérisée par sa combinaison benzylidénique, celle de type III par sa « combinaison tétrahydropyronique » (3).

Martine (4) indiquant que la méthylation de la *l*-menthone donne une cétone de type III, ce qui faisait pressentir des influences diverses de la part des différents groupes alcoyle, nous avons tout d'abord avec M. Le Bihan poursuivi l'étude de l'effet des groupes introduits en prenant un groupe plus lourd que les groupes méthyle et éthyle, le groupe allyle. La constitution de la cétone de monoallylation de l'α-méthylcyclohexanone et de celle de diallylation de la γ-méthylcyclohexanone fut ainsi examinée ; il fut trouvé que

(1) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 367.

(2) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 1724.

(3) Il faut noter que cette réaction ne semble plus être une réaction absolument caractéristique, la dihydrocamphorone (α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone) cétone du type III, engendrant une substance répondant à la composition d'une benzylidénique à côté d'une « combinaison tétrahydropyronique » R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 301 et 958.

(4) Martine, *Ann. Chim.*, 1904 (8), t. 3, p. 49.

les deux produits d'alcoylation étaient encore des mélanges riches en cétone de type II contenant aussi une petite quantité de cétone du type III (5).

Les résultats ainsi obtenus avec les cyclohexanones furent les suivants :

		Isomère αα (type II)	Isomère αα' (type III)
α-Méthylcyclohexanone.	Méthylée (au sulfate) (1) ...	86 0/0 (6)	14 0/0 (6)
	Ethylée (au bromure) (1) ...	84	16
	Allylée (à l'iodure) (5) ...	88	12
	— (au bromure (5) ...	88	12
	— (au chlorure) (5) ...	80	20
γ-Méthylcyclohexanone.	Allylée (au bromure) (5) ...	88	12
	— (au chlorure) (5) ...	75	25

Nous avons été frappé par la fréquence des nombres 84-88 et 16-12 (la méthode de calcul n'a pas une grande précision comme nous allons le voir) et nous en avons conclu que nous devions être en présence d'effets d'orientation dus à la nature même de la molécule en voie d'alcoylation et non à un effet de transposition. Il résultait d'ailleurs bientôt de nouvelles expériences que l'effet de transposition ne semblait pas exister (7).

Quant aux nombres divergents fournis par les allylations au chlorure, nous avons pensé qu'ils provenaient de ce que le rapport des activités des atomes de sodium des deux dérivés sodés (8) vis-à-vis du chlore du chlorure d'allyle était différent de celui qui se manifeste dans tous les autres cas (bromure et iodure d'allyle, sulfate de méthyle, bromure d'éthyle) autrement dit l'α-méthylcyclohexanone se soderait en les deux dérivés sodés dans un rapport fixe, mais le développement relatif des deux réactions d'alcoylation dépendrait de la nature de l'agent d'alcoylation opposé aux dérivés sodés (9).

Ayant reconnu qu'il ne doit pas y avoir d'effet de transposition, nous avons en 1926 entrepris une étude développée sur les phénomènes d'orientation dans l'espoir d'apporter une contribution à la connaissance des réflexes cétoniques et de la fonction cétone.

(5) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1077.

(6) Ces nombres proviennent d'expériences qui seront décrites dans le cinquième mémoire.

(7) R. Cornubert, *C. R.*, 1928, t. 186, p, 441 ; R. Cornubert et H. Le Bihan, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1126.

(8) Conduisant aux cétones II et III. Nous admettrons, nous reviendrons par la suite sur ce point, que l'amidure élimine un atome d'hydrogène en ortho par rapport au carbonyle.

(9) La cétone mise en œuvre qu'on retrouve toujours pour une certaine quantité à la fin de la réaction, proviendrait, pour une proportion variable, soit de l'un soit de l'autre dérivé sodé.

Nous exposerons nos recherches dans les mémoires suivants :

1er mémoire : L'une des deux cétones symétrique ou dissymétrique, provient-elle d'un phénomène de transposition ?

2e mémoire : Phénomènes d'orientation dans la série de la β-méthylcyclohexanone (en coll. avec M. Humeau).

3e mémoire : Phénomènes d'orientation et essais sur les processus d'alcoylation (alcoylation de diverses alcoylcyclohexanones) (en coll. avec M. Maurel).

4e mémoire : Résumé de toutes ces recherches.

Mémoires 5 à 10 : développement de la partie expérimentale (en coll. avec MM. Chr. Borrel, R. Humeau, H. Le Bihan et A. Maurel).

1er mémoire. — La cétone symétrique ou la cétone dissymétrique doit-elle son existence a un effet de transposition ?

Pour étudier ce point particulier, nous avons examiné d'une façon aussi approfondie que possible, l'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone, tout spécialement la méthylation.

I. — *La méthode de calcul de la composition des orthométhylalcoylcyclohexanones* (10).

Nous rappellerons tout d'abord comment ont été calculés les nombres 84-88 et 16-12 0/0 dont la fréquence ne pouvait pas ne pas nous frapper. L'orthométhylalcoylcyclohexanone battue au bisulfite de sodium pour éliminer l'α-méthylcyclohexanone inaltérée, a été condensée avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; la cétone dissymétrique de type II a donné sa combinaison benzylidénique, et la cétone symétrique, de type III, a engendré sa « combinaison tétrahydropyronique » ; la différence de 80 à 100 degrés qui existe entre les points d'ébullition de ces deux types de combinaisons, a permis leur séparation. Des poids de l'une et l'autre portions brutes, des poids des cristaux bruts isolés de ces portions brutes, nous avons déduit les rapports précédents de composition. Cette façon de procéder comporte des critiques d'ordre général.

1re critique. Une première critique est que la benzylidénique brute obtenue par distillation ne donne pas toujours intégralement des cristaux ; par reprise à l'alcool à côté de quantités souvent très abondantes de combinaison benzylidénique cristallisée, on peut trouver des produits visqueux en quantité plus ou moins importante.

Ces produits visqueux souillant les benzylidéniques, devaient

(10) Nous emploierons l'expression « ortho » chaque fois que nous voudrons parler d'une cétone dont la position des substituants en α et α' n'aura pu être établie ou lorsqu'il s'agira d'un mélange de cétones bien définies.

provenir, au moins en grande partie, d'une certaine quantité d'α-méthylcyclohexanone très facilement décelée par sa pyronique dans le cas de la méthylation, mais reconnue seulement en petite quantité dans celui de l'éthylation (par contre il n'a pas été possible d'en caractériser la moindre trace dans la cétone d'allylation). Différents faits viennent à l'appui de cette idée; un premier est que l'α.α-diméthylcyclohexanone pure, traitée par l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ne donne que la benzylidénique cristallisée (voir le 5e mémoire) alors que l'α-méthylcyclohexanone ne fournit qu'une combinaison benzylidénique liquide, impure d'ailleurs comme l'ont établi des expériences faites avec M. Borrel (voir le 5e mémoire); un second c'est que la quantité de produits visqueux qui accompagne la benzylidénique cristallisée est de beaucoup la plus faible lorsqu'est la plus grande la différence entre le point d'ébullition de l'α-méthylcyclohexanone et celui du dérivé méthylalcoylé, d'où meilleure séparation des deux cétones. Un troisième est que la quantité de ces produits visqueux diminue très nettement lorsqu'on élimine l'α-méthylcyclohexanone par un battage mécanique de plusieurs heures avec du bisulfite de sodium. Enfin un quatrième est que ces produits visqueux ont sensiblement la composition d'une benzylidénique de diméthylcyclohexanone (1). Par suite ils doivent représenter un mélange de benzylidène-α-méthylcyclohexanone et de la benzylidénique de la cétone d'alcoylation considérée.

Pour vérifier cette idée nous avons soumis le produit visqueux provenant de la purification de la benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone, à une hydrogénation catalytique au nickel pour le transformer en dérivé benzylé; l'hydrogénation s'est aisément poursuivie et, dans le nouveau mélange ainsi obtenu, nous avons cherché à déceler l'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone par sa combinaison tétrahydropyronique (11), l'α.α-diméthyl-α'-benzylcyclohexanone ne se combinant pas à la benzaldéhyde (12). Nous avons ainsi obtenu, par condensation avec l'aldéhyde benzoïque, une quantité importante de tétrahydropyronique d'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone à côté d'une petite quantité d'un produit liquide. Finalement, comme nous le montrerons dans le cinquième mémoire, cette benzylidénique liquide doit être considérée comme dérivant pour ainsi dire uniquement de l'α-méthylcyclohexanone.

Ces produits visqueux ne peuvent dans tous les cas jamais être évités totalement, et, dans le cas de la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone, ils enlèvent toute précision au calcul de la composition.

2e critique. — Une deuxième critique est que la détermination de la quantité exacte de tétrahydropyronique d'α.α'-méthylalcoylcyclohexanone se trouve dans certains cas faussée par la coexistence d'une certaine quantité de tétrahydropyronique d'α-méthylcyclohexanone,

(11) R. Cornubert et Chr. Borrel, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 294; *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1148.
(12) R. Cornubert, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 308.

le bisulfite de sodium, même par une agitation mécanique de plusieurs heures, n'éliminant pas intégralement la cétone initiale, ce qui a entraîné le calcul d'une correction dans le cas de la méthylation.

De plus, si certaines cétones comme l'α.α'-diméthylcyclohexanone donnent leurs combinaisons tétrahydropyroniques sans engendrer de produits huileux, d'autres en fournissent (13). La nature de ceux-ci nous échappe actuellement.

3e critique. — Une troisième critique est la suivante : l'α-méthylcyclohexanone inaltérée est éliminée en majeure partie par le bisulfite de sodium; mais ce réactif, quoique ne paraissant pas réagir sur l'α.α- et l'α.α'-diméthylcyclohexanones, ne devait pas *a priori* avoir une action rigoureusement nulle, et il fallait alors se demander : *a*) si l'activité du carbonyle de ces deux cétones était considérablement plus faible que celle de l'α-méthylcyclohexanone : *b*) si les activités des carbonyles des cétones diméthylées étaient du même ordre de grandeur : *c*) si le rapport des activités des carbonyles des cétones α.α- et α.α'-méthylalcoylées se maintient lorsqu'on passe d'un groupe alcoyle à un autre; autrement dit, au cours du battage au bisulfite, n'y a-t-il pas enrichissement en l'un des isomères par rapport à l'autre, en particulier en passant d'une alcoylation à l'autre?

Un essai a suffi pour avoir une opinion à ce point de vue; 5 gr. de chacune des trois cétones suivantes : α-méthyl-, α.α- et α.α'-diméthylcyclohexanones, ont été agités avec 25 cm³ de solution concentrée commerciale de bisulfite de sodium; les trois flacons ont été fixés simultanément sur un agitateur mécanique. Le simple contact de l'α-méthylcyclohexanone et du bisulfite a engendré des cristaux à la surface de séparation, et, après deux minutes d'agitation, tout était pris en masse. Au contraire, après trois heures d'agitation, il n'était pas possible de percevoir la moindre trace de cristaux avec les cétones diméthylées. Le contenu de chacun de ces deux flacons a été alors repris à l'éther; ce dernier, après neutralisation au carbonate de sodium, a été séché sur sulfate de sodium; l'éther a été chassé, finalement au B.-M. bouillant, et le résidu a été abandonné pendant 24 heures à l'air libre dans un ballon à large col. Toute odeur d'éther avait disparu et il restait 4gr,9 d'α.α'- et 4gr,8 d'α.α-diméthylcyclohexanones.

La simple introduction d'un groupe méthyle a donc ici une influence considérable et la question soulevée était sans valeur, d'autant plus que les autres cétones méthylalcoylées ne peuvent avoir que des activités fonctionnelles encore plus faibles (14).

(13) Par exemple les α.α'-dialcoylcyclopentanones (R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 301) et certaines α.α'-dialcoylcyclohexanones.

(14) MM. Vavon et Anziani (Anziani Thèse, Nancy, 1927, p. 93), examinant l'action de l'hydroxylamine sur diverses alcoylcyclohexanones, ont trouvé les vitesses suivantes de réaction pour les trois cétones qui nous intéressent (les nombres représentent le temps nécessaire pour

4° critique. — Enfin les pourcentages en chacune des deux cétones sont donnés par les expressions, x et y étant respectivement les teneurs en cétones dissymétrique et symétrique :

$$x\,0/0 = \frac{0{,}6a}{0{,}6a + 0{,}4b} \qquad y\,0/0 = 100 - x$$

a et b étant respectivement les poids de combinaisons benzylidénique et tétrahydropyronique brutes, 0,6 et 0,4 étant les facteurs de passage aux cétones dans le cas des diméthylcyclohexanones. Or chacun de ces poids est obtenu par la somme de plusieurs pesées, au moins dans certains cas, en particulier dans celui de la méthylation. Il en résulte que les pourcentages obtenus ne peuvent être rigoureux et que l'on ne peut avoir que des ordres de grandeur, d'autant plus que b est toujours petit par rapport à a.

II. — *L'effet observé est-il un effet d'orientation ou le résultat d'une transposition?*

Un point essentiel était de savoir si l'effet observé, la présence simultanée des cétones α.α– et α.α'-disubstituées, est un effet d'orientation, un réflexe cétonique, ou le résultat d'une transposition.

A priori, étant donné que le résultat du calcul est le même pour quatre alcoylations sur cinq réalisées avec l'α-méthylcyclohexanone, l'effet ne doit pas être le résultat d'une transposition de cétone-α.α en cétone-α.α'-disubstituée, ou inversement, sous l'influence des réactifs utilisés ou d'une impureté de ces réactifs; des réactions de transposition ne s'effectuent généralement pas avec les mêmes pourcentages lorsqu'on fait varier la nature des groupes alcoyle substituants.

Néanmoins nous avons réalisé un certain nombre d'expériences dans le but d'essayer de répondre à la question sus-visée.

Quelles substances seraient susceptibles de provoquer une transposition? Considérons le cas de l'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone.

1re phase : la sodation. — L'α-méthylcyclohexanone diluée dans l'éther anhydre, est additionnée d'amidure de sodium pulvérisé; la sodation se produit; si elle ne se fait que dans une direction et est suivie d'une transposition, cette dernière ne pourra provenir

(1) que la moitié de la cétone soit transformée en oxime, en opérant à la concentration $n/100$ avec l'hydroxylamine libre :

Cétone	Milieu	Temps à 0°	à 39°
α-Méthylcyclohexanone.......	Eau	60	
αα-Diméthylcyclohexanone.....	Alcool à 50 0/0	—	820
αα'- —	—		2500

Si l'on en juge par l'α-propylcyclohexanone dont les temps correspondants sont respectivement 300 et 90 à 0° et 39°, le temps correspondant serait environ 15-20 pour l'α-méthylcyclohexanone à 39°; dans les deux cas il y a donc une grande différence entre les deux isomères et l'homologue inférieur.

que des impuretés de l'amidure ; or pareille transposition d'un dérivé sodé en un autre est absolument indécelable, les dérivés sodés n'étant que des produits intermédiaires (sauf si cette transposition éventuelle dépend du moindre changement dans les conditions opératoires ou dans les teneurs en impuretés, ce que nous n'avons pas eu l'occasion d'observer).

2e phase : l'alcoylation. — La sodation étant terminée, on ajoute l'agent d'alcoylation ; il y a formation de l'alcoylcétone cherchée et du sel de sodium correspondant à l'acide de l'agent d'alcoylation utilisé (sulfate de méthyle ou halogénure d'alcoyle).

Une première cause de transposition pourrait être ce sel engendré lors de la double décomposition (15). Pour nous en assurer, nous avons méthylé l'α-méthylcyclohexanone d'une part au moyen du sulfate de méthyle, d'autre part avec l'iodure de méthyle (les amidures utilisés étaient différents ce qui n'a pas eu d'importance étant donné le résultat obtenu) :

	Dérivé αα	Dérivé αα'
Méthylation au sulfate......	88 0/0	12 0/0 (corr.)
— à l'iodure......	89	11

Il y a donc identité entre ces deux orthodiméthylcyclohexanones.

Une deuxième cause de transposition pouvait résider dans l'influence de l'une des impuretés de l'amidure de sodium qui aurait subsisté, impuretés qui sont, d'après MM. Guntz et Benoist (16) : l'hydrure de sodium (17), la soude, le fer (et éventuellement aussi : le sodium dans les amidures mal fabriqués (18) et le nitrite de sodium (19) dans les amidures altérés). Ces impuretés peuvent exister en proportions très différentes et ne se rencontrent pas nécessairement toutes ensemble ; il en résulte que cet emploi obli-

(15) Cette influence n'est pas à rejeter *a priori*, MM. Barbier et Grignaud, (*Bull.* 1914 (4), t. **15**, p. 26) ayant montré qu'un sel de magnésium provoque la transposition de l'acide camphane carbonique *cis* en acide camphane carbonique *trans* ; il faut remarquer toutefois que des isomères de position ont dans cette série une stabilité infiniment supérieure à celle d'isomères géométriques.

(16) Guntz et Benoist, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 434.

(17) L'hydrure de sodium, à en juger par le comportement de l'hydrure de calcium, doit fonctionner comme agent de condensation (Godchot et Taboury, *Bull.*, 1920, t. **27**, p. 118 ; *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1168 ; 1919, t. **169**, p. 62 ; 1921, t. **172**, p. 186 ; Godchot et Brun, *Bull.*, 1922, t. **31**, p. 538). De plus il faut noter que les amidures riches en hydrure prennent feu lors du broyage.

(18) Il faut remarquer que si l'amidure contient un tant soit peu de sodium, celui-ci doit disparaître dans la première phase de la réaction en sodant la cétone avec production d'hydrogène qui réduit corrélativement une partie de la cyclohexanone en cyclohexanol. Il faut noter qu'un amidure mal fait, contenant encore des quantités appréciables de sodium, présente des loupes molles, points de localisation de ce métal.

(19) A notre connaissance les amidures contenant du nitrite prennent feu au moment du broyage.

gatoire d'un réactif de composition plus où moins variable et qui *a priori* n'est jamais rigoureusement pur représente, au point de vue précis qui nous occupe, une très sérieuse mais inévitable critique (20). Néanmoins il ne semble pas que les diverses impuretés des amidures aient une influence quelconque, car la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone, combien de fois faite depuis dix ans, nous a toujours donné des mélanges de quantités prédominantes d'isomère dissymétrique et de petites quantités d'isomère symétrique; de plus, chaque fois qu'une analyse quantitative a été recherchée, elle a fait aboutir à des nombres pratiquement identiques (21).

Il ne faut pas oublier qu'au moment de l'alcoylation, l'éther contient une petite quantité d'ammoniaque provenant naturellement de l'action de l'amidure. L'expérience nous a montré que la trace d'ammoniaque qui subsiste dans l'éther bouillant ne provoque aucune transposition de l'une des deux cétones pures en l'autre.

3e phase. Le traitement ultérieur. — Le produit d'alcoylation est repris par l'eau. On épuise à l'éther, bat ce dernier à l'acide sulfurique dilué et au carbonate de sodium dilué et sèche sur sulfate de sodium. Il résulte d'essais réalisés avec chaque cétone pure que l'eau, l'acide sulfurique, le carbonate de sodium, le sulfate de sodium, ne sont pas des facteurs de transposition.

Finalement, après élimination de l'éther, le produit est distillé (22). On le bat alors au bisulfite de sodium pour éliminer l'α-méthylcyclohexanone. Ce sel acide pouvant être une cause de transposition, nous avons examiné son action et avons trouvé qu'une diméthylcyclohexanone d'alcoylation non passée au bisulfite mais fractionnée d'une façon aussi soignée que possible, présente les mêmes pourcentages de cétones-α.α et α.α' qu'une diméthylcyclohexanone agitée mécaniquement avec du bisulfite pendant cinq heures. Après battage au bisulfite, on épuise à l'éther, neutralise au carbonate de sodium, chasse le solvant et fractionne.

4e phase. L'analyse. — La cétone d'alcoylation est mélangée à l'aldéhyde benzoïque et la condensation est réalisée sous l'influence de l'acide chlorhydrique; on pouvait se demander si l'agent de condensation n'était pas un agent de transposition au cours de la condensation; l'expérience nous a montré que l'acide chlorhydrique

(20) C'est ainsi que certains amidures utilisés par nous étaient très friables tandis que d'autres étaient très durs; certains étaient très blancs, d'autres plus ou moins teintés, généralement en verdâtre. Dans une conversation avec M. GUNTZ, ce dernier a bien voulu nous indiquer que cette teinte verte correspond à l'existence d'une suspension colloïdale de sodium provenant d'une dissociation partielle de l'hydrure de sodium.

(21) Les essais initiaux décrits au mémoire qui fait l'objet de la note i de ce travail (page 370 de ce mémoire), n'avaient qu'un caractère qualitatif et n'ont pas été réalisés avec tous les soins requis dans un dosage même approché.

(22) On peut évidemment songer à une transposition se produisant à partir d'une certaine température; tel n'est pas le cas.

n'a pas d'influence transpositrice, en présence d'aldéhyde, sur les cétones considérées (23). On traite ensuite par le carbonate de sodium, puis par la soude ou la potasse alcoolique à la température de 40-50 degrés; nous avons observé que la soude n'est également pas un agent de transposition.

III. — *Autres substitutions de l'α-méthylcyclohexanone.*

Les expériences précédentes tendaient à indiquer que la présence simultanée des cétones-α.α et α.α'-méthylalcoylées dans les produits d'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone devait représenter un phénomène d'orientation et non un effet de transposition. S'il en est ainsi, toute autre alcoylation ou arylation doit conduire à des mélanges de composition identique. Pour vérifier cette idée nous avons, en collaboration avec M. Le Bihan, essayé de phényler et de benzyler l'α-méthylcyclohexanone; malheureusement seule la benzylation a réussi (24). Elle a fourni un mélange contenant les deux isomères des types II et III, l'isomère dissymétrique II existant en quantité dominante :


(II) $-CH^2-CO-C(CH^3)(C^7H^7)-$ (III) $-CH(CH^3)-CO-CH(C^7H^7)$

Les cétones de benzylation obtenues respectivement avec le bromure et le chlorure de benzyle, ont présenté les compositions suivantes :

	Isomère II	Isomère III
Cétone au bromure............	94 0/0	6 0/0 (25)
Cétone au chlorure :		
1re méthode...............	90	10
2e méthode...............	89	11

Les pourcentages trouvés sont donc sensiblement du même ordre de grandeur que tous ceux acquis précédemment, mais ici, comme dans le cas des allylations au chlorure et au bromure, le

(23) Dans le cas de la cétone méthylallylée, l'analyse n'a pu être pratiquée qu'après élimination de la liaison double par hydrogénation catalytique en cétone méthylpropylée; il n'y a guère de chances qu'une transposition ait pu se produire sous l'influence du nickel. Cependant il résulte d'expériences de von Braun et Haensel, (*D. ch. Ges.*, 1926, t. 59, p. 1999) qu'au cours de l'hydrogénation catalytique du symm-*m*-xylénol sous l'influence du nickel à 230°, une transposition d'une forme cétonique *trans* en forme *cis* doit se produire. Il s'agit évidemment ici d'isomères géométriques ce qui n'est encore une fois pas notre cas. De plus, étant donné la température à laquelle doit s'effectuer cette opération, le facteur température est peut-être le seul qui intervienne ici.

(24) La phénylation, tentée soit avec le bromure soit avec l'iodure de phényle, même au sein du xylène, n'a pas donné la moindre trace de phénylalcoylcyclohexanone.

(25) Dans une précédente publication (voir note 7) nous avons donné les nombres 91 et 9; par la suite nous avons refait l'essai et sommes parvenu aux pourcentages que nous indiquons ici; notre expérience initiale nous avait paru entachée d'une erreur.

dérivé dissymétrique existerait en quantité plutôt plus élevée dans le cas du bromure que dans le cas du chlorure.

Les erreurs imputables à la présence de l'α-méthylcyclohexanone ne peuvent intervenir ici, la différence entre le point d'ébullition de la cétone benzylée et de la cétone non benzylée étant supérieure à 100°; mais une autre difficulté surgit : la pyronique de la cétone symétrique a un point d'ébullition si élevé qu'on ne peut plus la distiller. Elle contient alors un peu de benzylidénique dont on la sépare par cristallisation fractionnée.

L'analyse de la cétone d'allylation est donc celle qui comporte le moins de causes d'erreurs.

Ainsi, en résumé, ces deux cétones symétrique et dissymétrique paraissent bien devoir leur formation à un effet d'orientation et non à un effet de transposition; il semble cependant que les alcoylations ou arylations d'une cétone déterminée conduisent à des nombres qui ne sont pas toujours rigoureusement du même ordre de grandeur. Cette remarque concerne d'une part les alcoylations effectuées avec le chlorure d'allyle, d'autre part celle réalisée avec le bromure de benzyle. Nous verrons dans un prochain mémoire comment il serait possible d'interpréter ces petites différences en adoptant l'idée de phénomènes d'orientation.

La description expérimentale de ces recherches fera l'objet du 5e mémoire de cette série.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

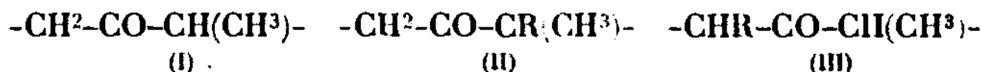
N° 99. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (2e mémoire); par MM. R. CORNUBERT et R. HUMEAU.

(7.7.1931.)

Les études entreprises sur les phénomènes d'orientation ont été commencées par des recherches dans la série de la β-méthylcyclohexanone.

Ce travail nous a été inspiré par les rapprochements suivants :

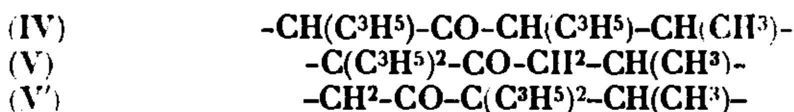
1° L'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone I donne une orthométhylalcoylcyclohexanone constituée par 84-88 0/0 de cétone dissymétrique II contre 16-12 0/0 de cétone symétrique III.


$-CH^2-CO-CH(CH^3)-$ (I) $-CH^2-CO-CR(CH^3)-$ (II) $-CHR-CO-CH(CH^3)-$ (III)

2° L'étude de la condensation de la β-méthyl-ortho-diallylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du méthylate de sodium n'a permis d'isoler la benzylidène-β-méthyl-α.α- (ou α'.α') diallylcyclohexanone qu'avec un rendement de 21 0/0 tandis que la benzylidène-γ-méthyl-α.α-diallylcyclohexanone a été obtenue avec un rendement de 73 0/0 (1). De plus l'étude de la constitution

(1) R. Cornubert, *Ann. Chim.*, 1921 (9), t. **16**, p. 141.

de la γ-méthyl-ortho-diallylcyclohexanone au moyen de l'aldéhyde benzoïque sons l'influence de l'acide chlorhydrique (après hydrogénation en dérivé propylé) a montré que cette cétone, conformément à l'essai au méthylate, contient surtout la cétone α.α-diallylée mais aussi un peu de cétone symétrique α.α'-diallylée (2). On pouvait donc se demander si la β-méthyl-ortho-diallylcyclohexanone n'était pas constituée avant tout par la β-méthyl-α-allyl-α'-allylcyclohexanone IV et par une petite quantité de β-méthyl-α'.α'- (ou α.α) diallylcyclohexanone V (ou V') :



(IV) -CH(C^3H^5)-CO-CH(C^3H^5)-CH(CH^3)-
(V) -C(C^3H^5)^2-CO-CH^2-CH(CH^3)-
(V') -CH^2-CO-C(C^3H^5)^2-CH(CH^3)-

3° Martine (3), par méthylation de la menthone, a obtenu une méthylmenthone qu'il déclare avoir séparée de la menthone non entrée en réaction, en utilisant l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Martine en a déduit qu'il était en présence d'une méthylmenthone du type :



-CH(C^3H^7)-CO-CH(CH^3)-CH(CH^3)-

Le groupe isopropyle en α' et le groupe méthyle en β (menthone) semblaient donc avoir une influence directrice conjuguée opposée à celle du groupe méthyle chez l'α-méthyl-cyclohexanone, mais on devait se demander si cette influence provenait avant tout du groupe isopropyle ou avant tout du groupe méthyle. De plus, l'influence simultanée des groupes allyle et méthyle ne paraissait pas être la même chez la β- et chez la γ-méthyl-ortho allylcyclohexanones. Une étude détaillée s'imposait.

Ces recherches sur les phénomènes d'orientation dans la série de la β-méthylcyclohexanone devaient commencer par l'étude de la méthylation pour voir, par comparaison avec les faits observés lors de l'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone, si le groupe méthyle en β est la cause des phénomènes en apparence à tendance symétrique observés précédemment à propos de la β-méthyl-ortho-diallylcyclohexanone et de la méthylmenthone.

Nous avons ainsi examiné successivement :

1° La méthylation de la β-méthylcyclohexanone inactive;
2° L'allylation de cette cétone;
3° La méthylation de la menthone.

1re Partie. — *Méthylation de la β-méthylcyclohexanone.*

La β-méthylcyclohexanone, traitée par l'amidure de sodium et le sulfate de méthyle a conduit à une série de fractions dont les points d'ébullition se sont étagés de 172 à 192° sous la pression atmosphérique. Leur étude a été poursuivie d'abord par oximation, ensuite

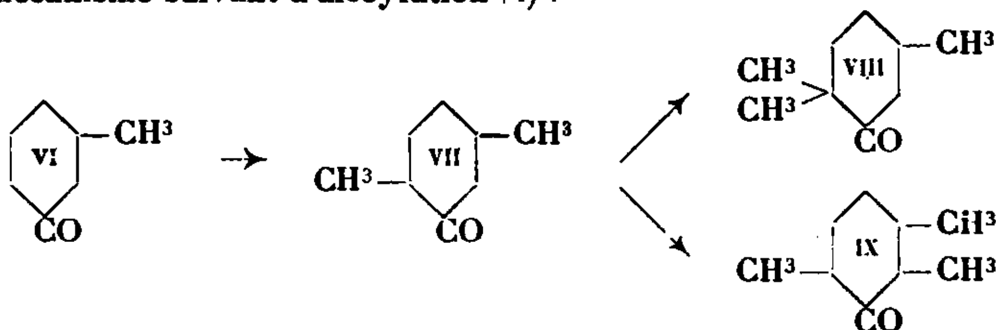
(2) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1077.
(3) Martine, *Ann. Chim.*, 1904, (8), t. 3, p. 49.

par condensation avec l'aldéhyde benzoïqne sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

La première méthode nous a permis d'isoler l'oxime de la β.α'-diméthylcyclohexanone VII, l'oxime de la pulénone VIII et l'oxime d'une β-méthyl-α.α'-triméthylcyclohexanone qui doit répondre à la formule XII (étant donné les orientations observées).

Le second procédé d'investigation nous a fait reconnaître la benzylidénique de la pulénone VIII, les « tétrahydropyroniques » de β.α'-diméthylcyclohexanone VII et de β.α.α'-triméthyl-cyclohexanone IX, toutes substances que nous avons dû préparer pour leur identification.

A ce point de la recherche nous avions cru pouvoir conclure au mécanisme suivant d'alcoylation (4) :

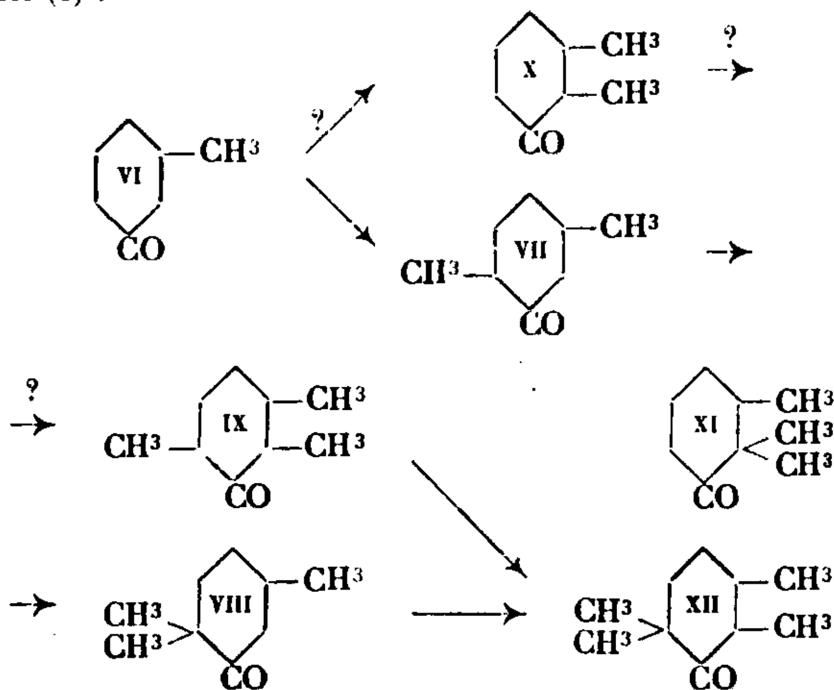


sans pouvoir dire quoi que ce soit sur l'autre mode possible de méthylation : la formation de la β.α-diméthylcyclohexanone X. Certains caractères qu'il serait trop long de relater ici (voir le 6e mémoire; I B puis II A II 2 enfin II A I) nous avaient fait penser cependant que la β.α'-diméthylcyclohexanone VII caractérisée par son oxime n'était pas seule à se produire et qu'il devait y avoir génération d'un mélange de dérivés monométhylés en ortho; mais, s'il pouvait y avoir production de la cétone X pour une certaine quantité non décelable (cette cétone X pouvant exister sous deux formes stéréoisomères), il pouvait aussi y avoir génération des isomères *cis* et *trans* de la cétone VII. Dans tous les cas, étant donné la quantité de benzylidènepulénone isolée, ce deuxième processus de méthylation ne devait pas être très important. Ainsi l'effet du groupe méthyle en β était d'orienter l'atome de sodium en α' pour une quantité au moins prédominante.

Ayant alors engagé l'étude de l'allylation de la β-méthylcyclohexanone inactive et celle de la méthylation de la *l*-menthone, nous avons été amené, par les résultats ainsi acquis, à reprendre l'étude de la méthylation. Nous avons en effet observé que ces deux nouvelles alcoylations ne conduisent qu'à un dérivé dissymétrique qui, dans le cas de la *l*-menthone, est sûrement du type VIII, tandis que, dans la méthylation précédente, nous avions, pour une petite partie, formation de dérivé β.α.α'-trisubstitué (de type IX). Nous avons alors cherché à déterminer pour quelle part ce dérivé symétrique de type IX avait la cétone VII pour origine, autrement dit nous avons cherché à déterminer quels étaient les

(4) R. Cornubert et R. Humbau, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 805.

phénomènes d'orientation lors de la méthylation de la cétone VII. Cette recherche nous a montré que la méthylation de la cétone VII donne exclusivement la pulénone VIII (5); le processus de méthylation de la β-méthylcyclohexanone s'établissait de la façon suivante (6) :



D'où provenait alors la cétone symétrique IX? Elle pouvait provenir :

1° De la cétone X bien que celle-ci n'ait pu être caractérisée;

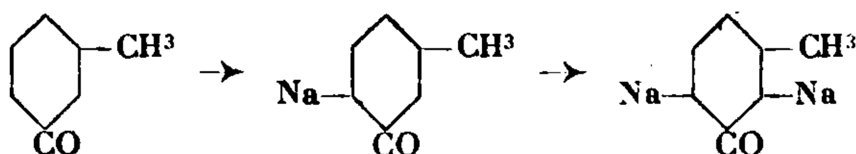
2° De l'isomère géométrique de la cétone VII (la cétone VII isolée avait une oxime fondant à 108-109°).

Mais une certaine quantité de dérivé diméthylé en ortho apparaissant dès la première méthylation de la β-méthylcyclohexanone, et cette cétone diméthylée contenant une petite quantité de cétone IX, celle-ci pouvait provenir aussi, au moins en partie :

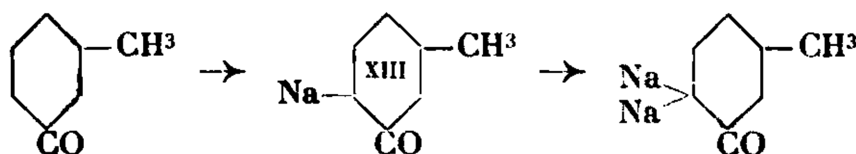
1° D'une action disodante de l'amidure lors de la première alcoylation, ce phénomène de disodation pouvant représenter un effet d'orientation différent de celui observé par action de l'amidure snr la cétone monométhylée en α'. Avait-on :

(5) Il faut remarquer que l'effet unique d'orientation observé lors de la méthylation de la cétone VII, est dans la logique des choses, car nous avons vu que l'α-méthylcyclohexanone donne pour 85 0/0 l'α.α-diméthylcyclohexanone et que la β-méthyl-cyclohexanone donne aussi avant tout la β.α'-diméthylcyclohexanone, c'est-à-dire qu'il doit y avoir renforcement de l'effet principal dû au seul groupe méthyle en β.

(6) La cétone XI n'a pu être caractérisée; par contre deux produits solides, qui n'ont été obtenus qu'en petite quantité, n'ont pu être identifiés; il n'est d'ailleurs pas certain qu'ils constituent des composés définis. Dans tous les cas, ni l'un ni l'autre n'ont la composition de la benzylidénique d'une cétone XI.



ou bien



2° D'une action sodante du dérivé monosodé XIII sur la cétone VII au cours de la monométhylation, ce qui peut donner naissance à des phénomènes d'orientation différents, l'un des termes n'étant plus l'amidure de sodium.

Avant de songer à examiner la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone X (7) et celle des β.α'-diméthylcyclohexanones *cis* et *trans* (8), nous avons cherché à nous rendre compte de la nature des phénomènes d'orientation lors d'une disodation à l'amidure. A cet effet nous avons traité une molécule de β-méthylcyclohexanone par deux molécules d'amidure de sodium puis deux molécules de sulfate de méthyle. Dans la cétone diméthylée ainsi obtenue, nous avons pu caractériser la benzylidènepulénone et la tétrahydropyronique de la cétone IX. Nous n'avons malheureusement pas pu tirer d'autre enseignement de cette expérience, en particulier parce que notre cétone diméthylée en ortho contenait encore une certaine quantité de l'homologue inférieur VII malgré un traitement au bisulfite de sodium (9). On peut donc simplement dire que l'action disodante directe peut être envisagée comme source possible de la cétone IX avec cette réserve toutefois qu'un dérivé sodé étant susceptible d'avoir une action sodante, comme il sera indiqué dans le 3e mémoire, il peut y avoir ici superposition des deux actions. Néanmoins il convient d'ajouter que la quantité de cétone IX formée lors de la monométhylation a été si faible que sa tétrahydropyronique, pourtant facile à purifier, n'a pu être obtenue absolument pure (et il n'a pu être isolé de benzylidènepulénone). Il en résulte que, si action disodante il y a, il doit y avoir une deuxième cause de formation de la cétone IX qui en serait la source principale.

Il aurait fallu alors examiner l'action sodante éventuelle du dérivé sodé XIII sur la cétone VII. Etant donné d'abord l'impossibilité dans laquelle on se trouve d'éliminer chimiquement la totalité de la cétone VII dont on ne peut se débarrasser par distillation fractionnée, étant donné aussi l'insolubilité du dérivé sodé

(7) Kötz et collaborateurs, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **400**, p. 72.

(8) Godchot et Bedos, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1374; *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 1637; 1926, t. **39**, p. 95.

(9) L'un de nous montrera dans le cinquième mémoire que le bisulfite ne peut éliminer les dernières traces d'une cétone, si prolongée soit son action.

XIII entraînant un enrobement de grains d'amidure pouvant intervenir à un moment tout à fait inopportun, cet essai ne nous a pas paru désirable et nous ne l'avons pas réalisé.

Comme il sera indiqué dans le mémoire suivant, des expériences poursuivies par l'un de nous et M. Maurel, ont montré en étudiant l'allylation de la cyclohexanone :

1° Que l'action disodante de l'amidure conduit à une cétone orthodiallylée de même composition que celle préparée par allylation de l'α-allyl-cyclohexanone;

2° Que l'action sodante d'un dérivé sodé est tout à fait probable; malheureusement la chose n'a pu être établie en toute rigueur.

Dans la mesure où ces deux résultats sont transposables au cas de la méthylation de la β-méthylcyclohexanone, la β.α.α'-triméthylcyclohexanone IX peut provenir d'une action disodante de l'amidure au cours de la monosodation mais ne paraît pas tirer son origine dans l'action sodante d'un dérivé sodé au cours de la monoalcoylation, car, dans la cétone formée par ce dernier mécanisme, il n'a pu être décelé que l'isomère dissymétrique (de type VIII). Mais elle peut être engendrée par alcoylation de la β.α-diméthylcyclohexanone bien que celle-ci n'ait pu être décelée, comme l'ont montré des expériences effectuées par l'un de nous et M. Maurel (voir le 3e mémoire). Cependant, comme il n'a été trouvé qu'une benzylidénique, il faut (à moins de syncristallisation des benzylidéniques, ce qui ne paraît pas être le cas) exclure la formation d'une grande quantité de cétone XI, ce qui correspond d'ailleurs à la petite quantité de cétone IX trouvée.

De plus, étant donné que l'allylation de la β-méthylcyclohexanone n'a pas fait reconnaître de dérivé du type IX, il faut se demander si les isomères *cis* et *trans* de la cétone VII (ou X) ne sont pas formés en quantités variables d'une opération à l'autre et si l'alcoylation de l'un et l'autre de ces isomères ne conduirait pas à des phénomènes différents d'orientation.

On ne peut guère songer à une différence dans les phénomènes d'orientation dans le plan lors de l'allylation et de la méthylation de la β-méthylcyclohexanone, car l'allylation de l'α-allylcyclohexanone et la méthylation de l'α-méthyl-cyclohexanone ont donné des résultats pratiquement identiques (voir le 3e mémoire); mais on peut encore penser que les diverses β-méthyl-α.α'-dipropylcyclohexanones (provenant des cétones allylées par hydrogénation) ne donnent pas toutes une « combinaison tétrahydropyronique » (voir la 2e partie du présent mémoire).

Remarques sur diverses substitutions effectuées dans la molécule de la β-méthylcyclohexanone.

Ainsi la monométhylation se fait avant tout en α'. De ce résultat il faut rapprocher les suivants :

1° Haller et Martine (10) isopropylant la β-méthylcyclohexanone

(10) HALLER et MARTINE, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 130.

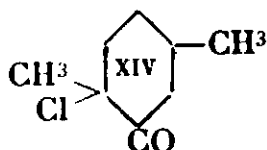
active par la méthode à l'amidnre, ont fait la synthèse de la menthone, donc ont fixé le groupe isopropyle en α';

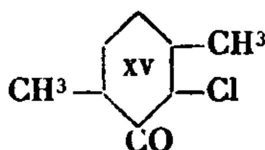
2° Kötz et Grethe (11) fixant le gaz carbonique sur la β-méthylcyclohexanone sodée, l'ont introduit en para par rapport au CH^3, donc en α';

3° Kötz et Steinhorst (12), Godchot et Bedos (8) chlorant la β-méthylcyclohexanone inactive, ont fixé le chlore en α';

4° Kötz et Hesse (13), combinant la β-méthylcyclohexanone et l'oxalate d'éthyle par l'éthylate de sodium, ont fixé le résidu oxalyle en α'.

Toutes ces monosubstitutions en ortho par rapport au CO se font en α' (14), même pour le sodium et le chlore, éléments de polarités opposées. Les atomes d'hydrogène en position α paraissent donc avoir une faible activité réactionnelle (ce résultat se retrouvera plus loin). Par contre la chloration de la β-méthyl-α'-méthylcyclohexanone, d'après Kötz et ses collaborateurs (15) ne conduirait pas à la β-méthyl-α'-méthyl-α'-chlorocyclohexanone XIV, résultat qu'il faudrait attendre d'après tout ce qui précède, mais à une β-méthyl-α'-méthyl-α-chlorocyclohexanone XV (16).





Méthode d'analyse de mélanges de cétones homologues.

Les différents procédés d'isolement et de caractérisation des diverses cétones dont nous venons de faire mention, nous conduisent à la méthode suivante d'analyse d'un mélange de β-méthylcyclohexanone et de ses homologues supérieurs méthylés. La β-méthylcyclohexanone sera éliminée la première par transformation en β-méthylcyclohexylidène-β-méthyl-cyclohexanone par condensation sur elle-même sous l'influence de l'acide chlorhydrique à basse température, ce produit de condensation étant séparable par distillation fractionnée. Dans le mélange restant, la β.α'-diméthylcyclohexanone peut être enlevée par le bisulfite de sodium (une très petite quantité de cette cétone doit subir la condensation chlorhydrique). Dans le résidu, l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique fait caractériser et éliminer les β.α'.α'-trimé-

(11) GRETHE, Thèse, voir référence 12, p. 9.
(12) KÖTZ et STEINHORST, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **379**, p. 1.
(13) KÖTZ et HESSE, *Lieb. Ann.*, 1905, t. **342**, p. 306.
(14) Peut-être se fait-il de petites quantités d'isomères substitués en position α.
(15) KÖTZ et collaborateurs, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **400**, p. 47.
(16) Nous avions commencé avec M. Borrel à étudier les phénomènes d'orientation à la chloration, *Bull.*, 1928, t. **43**, p. 804; nous avons dû interrompre ce travail mais nous allons le reprendre.

thyl- et β.α.α'-triméthylcyclohexanones, ainsi qu'une petite quantité de β.α'-diméthylcyclohexanone que le bisulfite ne permet pas d'enlever; dans les cétones non combinées, la méthode de l'oximation fractionnée (17) ou de l'action fractionnée de la semicarbazide (18) doit permettre la séparation des β-méthyl-α.α'-tri- et tétraméthylcyclohexanones.

Cette méthode doit trouver application dans l'examen des huiles d'acétone et des huiles lourdes d'esprit de bois qui, d'après Pringsheim et ses collaborateurs, contiennent des séries de cétones homologues, en particulier des cyclopentanones et des cyclohexanones (19).

Préparation de la pulénone à l'état de pureté.

La pulénone VIII étant la cétone qui se forme en quantité dominante, nous avons cherché à l'obtenir à l'état pur. Nous y sommes très facilement parvenu en opérant de la façon suivante : le dérivé diméthylé brut est battu au bisulfite de sodium ce qui élimine la majeure partie de ses homologues inférieurs, le résidu est alors soumis à l'action de l'hydroxylamine; on obtient très aisément l'oxime cherchée qu'il n'y a naturellement plus qu'à hydrolyser. Cette méthode est beaucoup plus rapide que celle de Wallach (20) et que celle d'Auwers (21).

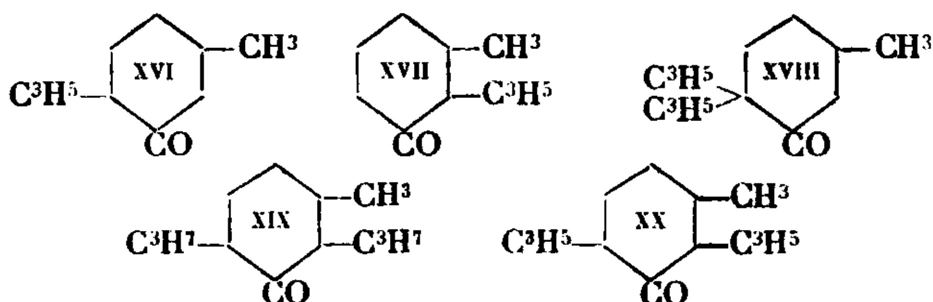
2e Partie. — *Allylation de la β-méthylcyclohexanone.*

Comme l'un de nous l'a déjà indiqué (1), l'allylation de la β-méthylcyclohexanone fournit tout d'abord une cétone monoallylée puis un dérivé diallylé.

Pour ce qui est de la cétone monoallylée, la substance XVI doit se faire en quantité dominante, les influences lors de la sodation de la β-méthylcyclohexanone restant naturellement celles connues pour la sodation en vue de la méthylation; mais nous ne pouvons pas être affirmatif relativement à l'existence de la cétone XVII.

Quant à la cétone diallylée, nous l'avons hydrogénée en cétone dipropylée au moyen d'un nickel formique. L'analyse de cette cétone dipropylée par la méthode à l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide chlorhydrique, n'a fait isoler qu'une combinaison benzylidénique qui doit être celle de la cétone dipropylée de type XVIII; il n'a pas été trouvé de combinaison tétrahydropyronique d'une cétone de type XX. (Nous admettons dans tout ce travail que l'hydrogénation catalytique ne provoque pas de transposition; ceci paraît admissible puisqu'il s'agit d'isomères de position.)

(17) R. Cornubert, *Bull.* 1927, t. **41**, p. 894.
(18) R. Cornubert et R. Humeau, *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 589; R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1930, t. **47**, p. 958.
(19) Pringsheim et collaborateurs, *D. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 1409; *Z. Blatt*, 1927, t. **2**, p. 1224; 1928, t. **1**, p. 751.
(20) Wallach., *Lieb. Ann.*, 1896, t. **289**, p. 335; 1903, t. **329**, p. 85.
(21) Auwers, *D. chem. Ges.*, 1908, t. **41**, p. 1798.



Etant donné qu'on ne peut pas incriminer une séparation des cétones XVIII et XX lors de la distillation fractionnée conduisant à l'isolement de la cétone orthodiallylée, ces deux cétones ayant à quelques degrés près le même point d'ébullition, l'absence de cétone symétrique pouvait n'être qu'apparente et provenir d'une défaillance de la réaction aux pyroniques avec la β-méthyl-α.α'-dipropylcyclohexanone XIX. Nous avons par suite cherché à vérifier ce point en faisant la synthèse de la cétone XIX; avec les plus grandes difficultés nous avons pu obtenir une petite quantité d'une substance pas tout à fait pure que nous considérons comme très riche en la cétone cherchée et qui nous a donné avec un rendement moyen, une combinaison tétrahydropyronique ayant la composition voulue. Il ne peut donc y avoir au plus qu'une petite quantité de cétone XX dans la cétone orthodiallylée, à moins, comme nous venons de l'indiquer, que la cétone synthétique XIX ne soit pas identique à celle provenant de l'allylation à l'amidure et hydrogénation, et ne jouisse pas des mêmes propriétés vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque.

La cétone dipropylée obtenue par hydrogénation de la cétone diallylée, ne nous a fourni sa combinaison benzylidénique qu'avec difficulté et il a fallu faire trois opérations successives pour ne plus avoir qu'un faible résidu non combinable. L'un de nous a observé le même phénomène avec la cétone diallylée correspondante XVIII sous l'influence du méthylate de sodium (1). Cette paresse réactionnelle, que nous allons retrouver dans la troisième partie de ces recherches, n'existe plus avec les dérivés correspondants de la γ-méthylcyclohexanone (1) (2).

De plus, ayant converti en cétone propylée la cétone monoallylée précédemment obtenue, nous avons cherché à en préparer une combinaison tétrahydropyronique. Pour la première fois une cétone monosubstituée en α par un groupe alcoyle autre que le groupe méthyle, a donné un dérivé de cette nature. En employant une molécule d'aldéhyde pour une molécule de cétone, nous n'en avons obtenu qu'une trace, avec deux molécules d'aldéhyde au contraire, une grande quantité, dont nous avons pu séparer deux isomères; l'isomère de point de fusion supérieur s'est comporté comme les dérivés correspondants de l'α-méthylcyclopentanone et de la thuyone (22) : le point de fusion ayant été stabilisé, a évolué ensuite spontanément. Que sont ces deux isomères? Dérivent-ils de deux cétones isomères ou proviennent-ils d'une seule substance

(22) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1148.

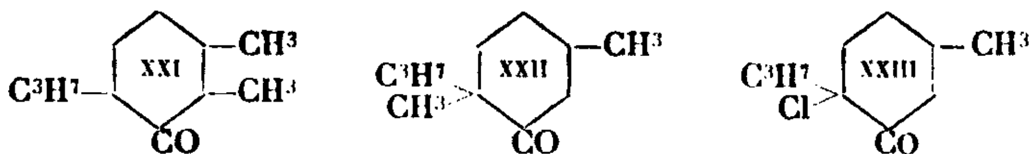
comme nous croyons avoir observé la chose avec la β.α'-diméthylcyclohexanone? C'est ce que nous ne pouvons pas dire.

3e Partie. — *Méthylation de la l-menthone.*

L'isomérisation si aisée de la menthone en isomenthone (23) et de l'isomenthone en menthone (24) sous l'influence des agents les plus divers, acides ou alcalins, et la racémisation de ces substances, font que les corps mentionnés dans cette troisième partie ne peuvent être considérés, relativement à la position des substituants vis-à-vis du carbonyle, qu'en représentation plane.

Avant de reprendre les expériences de Martine (3) nous avons préparé la méthylmenthone symétrique XXI et avons pu en obtenir une combinaison tétrahydropyronique avec un mauvais rendement. Pour ce qui est de cette condensation avec l'aldéhyde benzoïque, nous ferons remarquer que cette cétone, qui présente autour du carbonyle le même squelette carboné que la dihydrocamphorone n'a cependant pas donné de combinaison benzylidénique anormale (25).

Nous avons alors songé à préparer la méthylmenthone dissymétrique XXII pour savoir si cette cétone donne une combinaison benzylidénique; nous avons cherché à l'obtenir par la réaction de Bouveault et Chéreau appliquée à la chloromenthone, Kötz et Steinhorst (12) déclarant que la chloration de la menthone engendre la cétone XXIII, mais ce procédé ne nous a pas donné satisfaction.



Nous avons alors méthylé la menthone par la méthode à l'amidure suivant les indications de Martine et condensé le produit ainsi obtenu avec la benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pu obtenir qu'un mélange de benzylidènementhone et de benzylidèneméthylmenthone. La méthylation conduit donc à la cétone XXII; peut-être cette dernière est-elle souillée d'une trace de cétone XXI car nous avons isolé une petite quantité de résine passant au point d'ébullition des pyroniques, mais il n'a pas été possible d'en avoir le moindre cristal, même par amorçage avec la tétrahydropyronique de méthylmenthone XXI. Cette cétone d'alcoylation est donc un dérivé dissymétrique, et l'erreur commise par Martine provient de la faible activité de ce corps XXII lors de la condensation avec l'aldéhyde benzoïque, ce qui donne l'apparence d'une inaptitude réactionnelle.

Nous rencontrons donc une fois encore la faible activité chimique des atomes d'hydrogène en position α chez les dérivés de la β-méthylcyclohexanone, et nous rappellerons de plus que M. Haller

(23) Beckmann, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **250**, p. 322; 1896, t. **289**, p. 362.
(24) Read et Robertson, *Chem. Soc.*, 1926, p. 2209.
(25) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1930, t. **47**, p. 301 et 958.

n'a pu obtenir une di- et une triallylmenthones qu'en opérant dans le toluène et le xylène; de plus, si ce savant a isolé une diméthylmenthone, il n'a pu avoir de triméthylmenthone (26). Or, d'après ce qui précède, la monoallylmenthone, doit être du type XXII et par suite la formation difficile des di- et triallylmenthones correspond à une élimination des atomes d'hydrogène en position α.

Nous avons cherché à isoler la cétone XXII à partir du produit brut de méthylation et avons pu en obtenir une petite quantité en mettant à profit la différence d'activité du carbonyle de la menthone et de la méthylmenthone vis-à-vis de la semicarbazide. La cétone ainsi préparée, soumise à l'action de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ne nous a donné qu'un liquide impur distillant à une température correspondant au point d'ébullition des combinaisons benzylidéniques de cette nature.

La description expérimentale de ces recherches fera l'objet des 6e et 7e mémoires de cette série.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 100. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (3e mémoire); par MM. R. CORNUBERT et A. MAUREL.

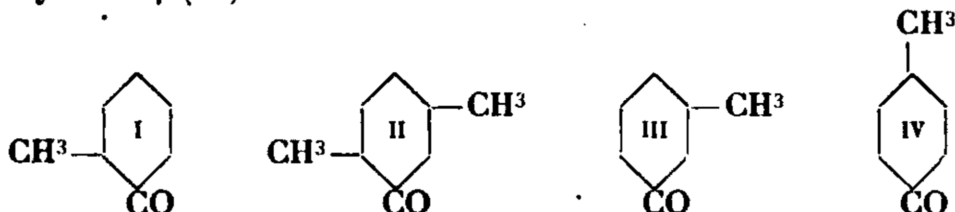
(7.7.1931.)

L'étude de l'alcoylation de la β-méthylcyclohexanone précédemment décrite (1) avait laissé sans solution certains des problèmes qui s'étaient posés, ceux-ci relevant tous de la question suivante : quelle est l'origine de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone (formule IX du deuxième mémoire)? Provient-elle de la β.α-diméthylcyclohexanone (formule X du deuxième mémoire), cétone non décelée (puisqu'il a été reconnu que cette cétone IX ne dérive pas de la β.α'-diméthylcyclohexanone, formule VII du précédent mémoire), provient-elle d'une action disodante de l'amidure sur la β-méthylcyclohexanone, provient-elle de l'action sodante d'un dérivé sodé au cours de l'alcoylation? Il fallait donc essayer de porter un jugement, définitif si possible : 1° Sur la composition quantitative de la cétone orthodiméthylée obtenue par disodation directe; 2° sur la question de l'action sodante possible d'un dérivé sodé; 3° sur les phénomènes d'orientation lors de la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone. Nous développerons successivement ces points dans la première partie du présent mémoire. Dans la deuxième, nous étudierons des phénomènes d'orientation sous l'influence d'un groupe de grand encombrement, le groupe benzyle.

De plus, de la comparaison de différents phénomènes d'alcoylation déjà étudiés, semblaient se dégager les idées suivantes (en ne considérant que les formules planes) : 1° une cyclohexanone méthylée en β (II) connaît en α des phénomènes d'orientation diffé-

(26) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1140; 1913, t. **156**, p. 1199.
(1) R. Cornubert et R. Humeau, 2e mémoire de cette série, p. 1238.

rents de ceux qu'on observe avec une molécule de même structure en α mais non méthylée en β (I); 2° une cyclohexanone méthylée en γ (IV) présente en α des phénomènes d'orientation différents de ceux qu'on note avec une molécule de même structure en α, mais méthylée en β (III) :

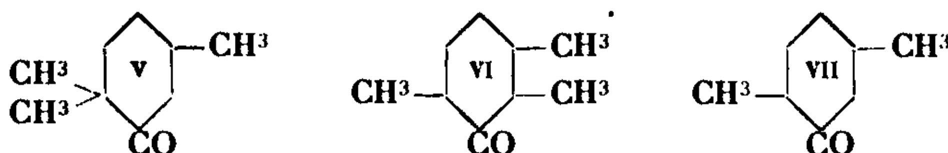


De nouvelles expériences qui seront décrites dans la troisième partie, nous ont permis de donner quelque valeur à ces idées.

1re Partie. — *Phénomènes d'orientation lors de la méthylation de la β-méthylcyclohexanone.*

Ch. I. — *Composition d'une ortho-dialcoylcyclohexanone obtenue par disodation simultanée.*

Il a été précédemment établi que la cétone orthodiméthylée obtenue par disodation directe de la β-méthylcyclohexanone contient la pulénone V et la cétone isomère VI; mais le mélange de



ces deux cétones renfermant encore une certaine quantité de cétone VII non éliminable en totalité par le bisulfite de sodium, un calcul de composition, même approximatif, n'a pu être effectué.

Nous avons essayé, dans le cas des allylcyclohexanones où la cétone monoallylée s'élimine d'elle-même du fait de la grande différence des points d'ébullition, de déterminer la composition d'une cétone orthodialcoylée obtenue par disodation simultanée. Nous avons par suite préparé tout d'abord une diallylcyclohexanone en traitant 1 mol. de cyclohexanone par 2 mol. d'amidure puis 2 mol. de bromure d'allyle (ce qui a donné ce que nous appelons une « diallylcyclohexanone directe »), puis nous avons allylé l'allylcyclohexanone spécialement préparée et avons obtenu une nouvelle diallylcyclohexanone que nous dénommons « diallylcyclohexanone indirecte ».

Ces deux diallylcyclohexanones ont été hydrogénées en les dipropylcyclohexanones correspondantes et analysées au moyen de la benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Soit qu'on base le calcul sur les quantités respectives de benzylidénique cristallisée d'α.α-dipropylcyclohexanone (cétone VIII) et de tétrahydropyronique cristallisée d'α.α'-dipropylcyclohexanone (cétone IX)

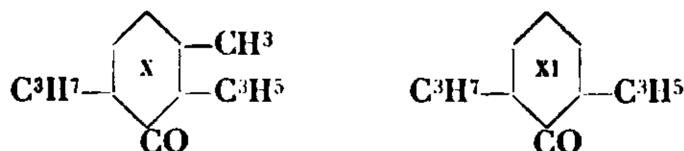
ou sur les quantités de benzylidénique et de pyronique distillées brutes, on arrive aux résultats suivants :

VIII : CO, C^3H^7, C^3H^7 IX : C^3H^7—CO—C^3H^7

	Cétone du type VIII	Cétone du type IX
Cétone directe	89 0/0	11 0/0
Cétone indirecte..........	86	14

Ces deux cétones ont donc la même composition. Dans la mesure où ce résultat est transposable au cas de la méthylation de la β-méthylcyclohexanone, on peut dire que la cétone VI peut être formée par action disodante; mais il ne faut pas oublier, dans le cas de la cétone directe, qu'il peut y avoir simultanément formation de cétone monoalcoylée en ortbo qui subit l'action sodante d'un dérivé sodé, — action dont nous croyons avoir reconnu l'existence (voir ch. II) — et qu'il doit par suite y avoir superposition des deux effets.

L'identification de la cétone IX l'a fait préparer à partir de la propylcyclohexanone par la méthode de Kötz à l'oxalate d'éthyle, traitement du dérivé sodé par le bromure d'allyle, et élimination du groupe oxalyle; finalement le groupe allyle a été transformé en groupe propyie. Cette préparation a fait ressortir une fois encore l'influence du groupe méthyle en β sur l'activité des atomes d'hydrogène en α; la β-méthyl-α-allyl-α'-propylcyclohexanone X n'a été obtenue qu'avec un mauvais rendement à partir de la β-méthyl-α'-propylcyclohexanone si bien qu'il n'a pas été possible de l'isoler avec un point d'ébullition fixe (1). Au contraire l'α-allyl-α'-propylcyclohexanone XI a été préparée pure avec un rendement de 30 0/0 :

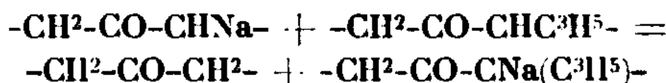


Ch. II. — *Un dérivé sodé a-t-il une action sodante?*

Nous nous sommes risqué à faire des essais dans cette direction, ayant cru posséder un amidure ne donnant que de petites quantités de dérivé dialcoylé dès la monoalcoylation (comme nous croyons l'avoir établi par la suite, telle n'était pas la cause de ce que nous observions) ; en préparant l'allylcyclohexanone nécessaire à certains essais décrits dans le premier chapitre, nous n'avons presque pas obtenu de diallylcyclohexanone, contrairement à de précédents résultats (2).

(2) Les échantillons d'amidure étaient en effet différents; les précédents résultats visés sont ceux décrits au mémoire suivant : R. Cornubert, *Ann. chim.* (9), 1921, t. 16, p. 141.

Pour essayer de répondre à la question posée, nous avons sodé la cyclohexanone (1 mol.) par l'amidure (1 mol.) en utilisant une quantité d'éther telle que nous nous retrouvions dans les conditions des expériences d'allylation réalisées en vue du premier chapitre (soit 1000 cm³ d'éther pour 100 gr. de cétone); nous avons ensuite mis le dérivé sodé en présence d'allylcyclohexanone (1 mol.) en faisant bouillir pendant un certain temps; finalement nous avons ajouté du bromure d'allyle (1 mol.) et lait bouillir de nonveau. Si le dérivé sodé a une action sodante sur l'allylcyclohexanone conformément à l'équation :



$$\text{-CH}^2\text{-CO-CHNa-} + \text{-CH}^2\text{-CO-CHC}^3\text{H}^5\text{-} = \text{-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-} + \text{-CH}^2\text{-CO-CNa(C}^3\text{H}^5\text{)-}$$

on doit trouver plus de diallylcyclohexanone que dans une allylation normale; si le dérivé sodé n'a pas d'action sodante, on doit en trouver la même quantité. L'expérience nous a montré que la quantité de diallylcyclohexanone formée de premier jet était ainsi trois fois plus importante que dans les opérations normales; quant à cette diallylcyclohexanone, elle contenait la cétone de type VIII d'une façon nettement prédominante comme les diallylcyclohexanones déjà isolées.

On ne pouvait cependant, sans autre vérification, conclure à un effet sodant du dérivé sodé.

Une première objection était que, lors de précédentes allylations normales de la cyclohexanone, il avait été obtenu, dès la monoallylation, une quantité de diallylcyclohexanone plus grande que dans les expériences actuelles. Ces expériences différaient des essais de la première partie par deux points : 1° La concentration en cétone était plus forte; 2° l'iodure d'allyle avait été utilisé comme agent d'alcoylation (naturellement l'échantillon d'amidure n'était pas le même). Nous avons donc répété l'essai d'allylation en adoptant l'ancienne concentration (600 gr. d'éther au lieu de 1000 cm³ pour 100 gr. de cétone) et en remplaçant l'iodure par le bromure (3). Nous avons ainsi observé que la concentration a effectivement une influence sur le développement de la réaction de sodation et d'alcoylation; dès la monoallylation la quantité de diallylcyclohexanone paraît plus forte à la concentration de 600 gr. qu'à celle de 1000 cm³ (deux essais ont donné des résultats concordants).

Dans une sodation à l'amidure la concentration a donc non seulement une influence sur la quantité de produit de condensation formé (4), mais paraît en avoir une aussi sur la proportion relative de dérivé mono et diallylé. L'analyse de cette diallylcyclohexanone formée à plus forte concentration a révélé encore la prédominance marquée de l'isomère dissymétrique de type VIII. Quelle que soit la manière de préparer la diallylcyclohexanone, l'isomère dissymé-

(3) Cette substitution du bromure à l'iodure n'a pas d'effet sur le phénomène d'orientation. R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1077.

(4) R. Cornubert, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1258.

trique est donc toujours celui qui a de beaucoup le plus fort pourcentage.

Ce résultat conduit à l'idée suivante : si 1 mol./gr. de cyclohexanone réagit avec 1 mol./gr. d'amidure de sodium en se condensant pour la fraction x de molécule-gramme, donc en engendrant la fraction $x/2$ de mol./gr. de produit de condensation, pour que la quantité de ce dernier augmente avec la proportion de produit dialcoylé, il faut qu'une quantité $x/2$ mol./gr. d'amidure ait été consommée, car on a alors :

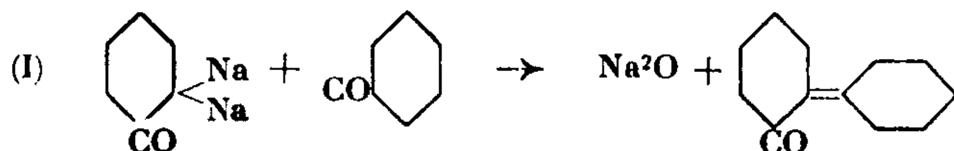
$1 - x$ mol./gr. de cyclohexanone.

$x/2$ mol./gr. de cyclohexylidènecyclohexanone.

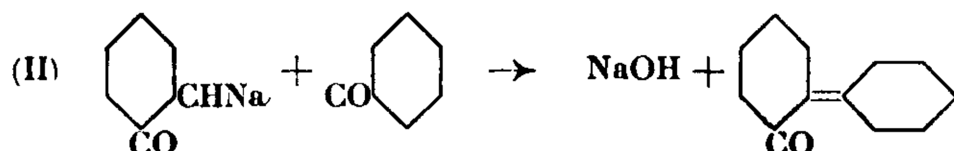
$1 - x/2$ mol./gr. d'amidure disponible pour sodation.

c'est-à-dire plus d'amidure que de cyclohexanone pour une monosodation et ceci d'autant plus, en sus de la monosodation, que la condensation est plus développée; mais une partie de la cyclohexylidènecyclohexanone se sode elle-même, comme nous l'avons constaté en étudiant la benzylation de la cyclohexanone.

Dans ces conditions la cyclohexylidènecyclohexanone ne doit pas se former d'après l'équation I :



qui fait intervenir 2 mol. d'amidure pour 2 mol. de cyclohexanone, mais plutôt d'après l'équation II :



qui ne fait consommer qu'une molécule d'amidure pour deux de cétone. Toutefois on pourrait encore concevoir, l'effet de sodation d'un dérivé sodé paraissant possible, que, cette augmentation de la quantité de dérivé dialcoylé avec la concentration pourrait provenir aussi d'un accroissement de ce nouvel effet de sodation à mesure que la concentration augmente, mais il n'y a plus alors de liaison avec l'accroissement de la quantité de produit de condensation.

Cette interprétation expliquerait encore la faible quantité de produit de condensation obtenue lors de l'alcoylation d'une α-alcoylcyclohexanone, car, d'après le résultat de l'étude des phénomènes d'orientation dans ce cas, il se fait peu de dérivé sodé symétrique A et beaucoup de dérivé sodé dissymétrique B, et seul le dérivé sodé

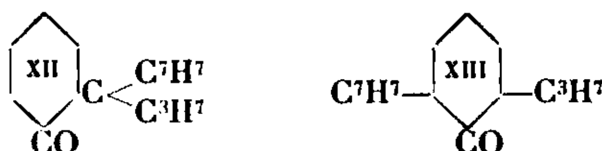

(A) -CHNa-CO-CH(CH^3)-


(B) -CH^2-CO-CNa(CH^3)-

symétrique pourrait donner le produit de condensation (sauf transposition).

Une deuxième objection à notre expérience était la suivante : le dérivé sodé de la cyclohexanone est peu soluble dans l'éther; par

suite, au moment de la sodation, l'amidure, quoique bien porphyrisé et malgré une agitation énergique, peut en partie rester inaltéré par dépôt enrobant de dérivé sodé; il en résulte qu'au moment de l'allylation, l'amidure remis à nu, peut agir sur l'allylcyclohexanone et accroître la quantité de diallylcyclohexanone. Dans notre précédent essai de sodation nous avons par suite remplacé la cyclohexanone par l'allylcyclohexanone dont le dérivé sodé est nettement soluble dans l'éther, ce qui permet, par décantation, d'éliminer l'amidure n'ayant pas réagi; de même l'allylcyclohexanone de la première expérience a été remplacée par la benzylcyclohexanone, les points d'ébullition de ces deux cétones étant très différents. Une nouvelle allylation ne devait donner que les diallylcyclohexanones si le dérivé sodé n'a pas d'action sodante; dans le cas contraire on devait trouver aussi une benzylallylcyclohexanone facilement séparable des diallylcyclohexanones et des matières premières, et aisément caractérisable *a priori* soit en benzylidénique de l'α.α-benzylpropylcyclohexanone XII soit en tétrahydropyronique de l'α-benzyl-α'-propylcyclohexanone XIII (5):



L'expérience nous a montré qu'il y a formation d'une benzylallylcyclohexanone. Toutefois la production de ce corps ne peut être attribuée en toute assurance à une action sodante de dérivé sodé pour des raisons que nous développerons dans la partie expérimentale (6).

La condensation du produit d'hydrogénation (benzylpropyleyclohexanone) et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique a montré qu'il s'agit ici encore d'un dérivé dissymétrique.

Essai d'interprétation du mécanisme d'ensemble de l'alcoylation d'une α-alcoylcyclohexanone.

En faisant réagir une molécule d'amidure de sodium puis une molécule d'agent d'alcoylation sur une molécule d'α-méthylcyclohexanone, on obtient:

1° Une certaine quantité d'α-méthylcyclohexanone inaltérée;
2° (Et avant tout) une α.α-méthylalcoylcyclohexanone XVII;
3° Une petite quantité d'α.α'-méthylalcoylcyclohexanone XVI;
4° Un peu d'α.α-méthylalcoyl-α'-alcoylcyclohexanone XXII;

(5) Ces deux substitutions n'entravent pas la formation d'une pyronique (voir référence n° 3).

(6) Il faut noter que le sodium d'un dérivé sodé peut effectivement agir comme agent sodant; ainsi le camphre sodé, traité par un phénolaldéhyde, ne donne pas de benzylidénique, mais l'hydroxyle phénolique se transforme en groupe -ONa (A. Haller, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 22. — Helbronner, *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 43).

5° Un peu d'α-méthyl-α'.α'-dialcoylcyclohexanone XXI (non caractérisée par elle-même, mais soupçonnée par l'obtention, dans l'étude de la benzylation, d'un mélange liquide de composition voulue, à côté de l'isomère précédent qui a pu être identifié);

6° Une certaine quantité de produits de condensation.

Le schéma de la page 1255 paraît être celui qui résume au mieux tous les faits et conduit assez bien à une interprétation dans le sens de ce qu'on observe :

Ce schéma permet en effet d'esquisser une interprétation du fait noté dans trois cas où des substitutions ont été effectuées avec un bromure et un chlorure de même alcoyle ou de même aryle; dans les trois cas nous avons en effet trouvé, avec les chlorures, des pourcentages en cétones dissymétriques plus faibles qu'avec les bromures :

	Chlorure	Bromure
Allylation de l'α-méthylcyclohexanone (3)........	80 0/0	88 0/0
Allylation de la γ-méthylcyclohexanone (3)......	75	88
Benzylation de l'α-méthylcyclohexanone (8)......	89	94

Nous donnons de ce fait l'interprétation suivante qui comporte trop d'hypothèses pour n'être autre chose qu'un essai :

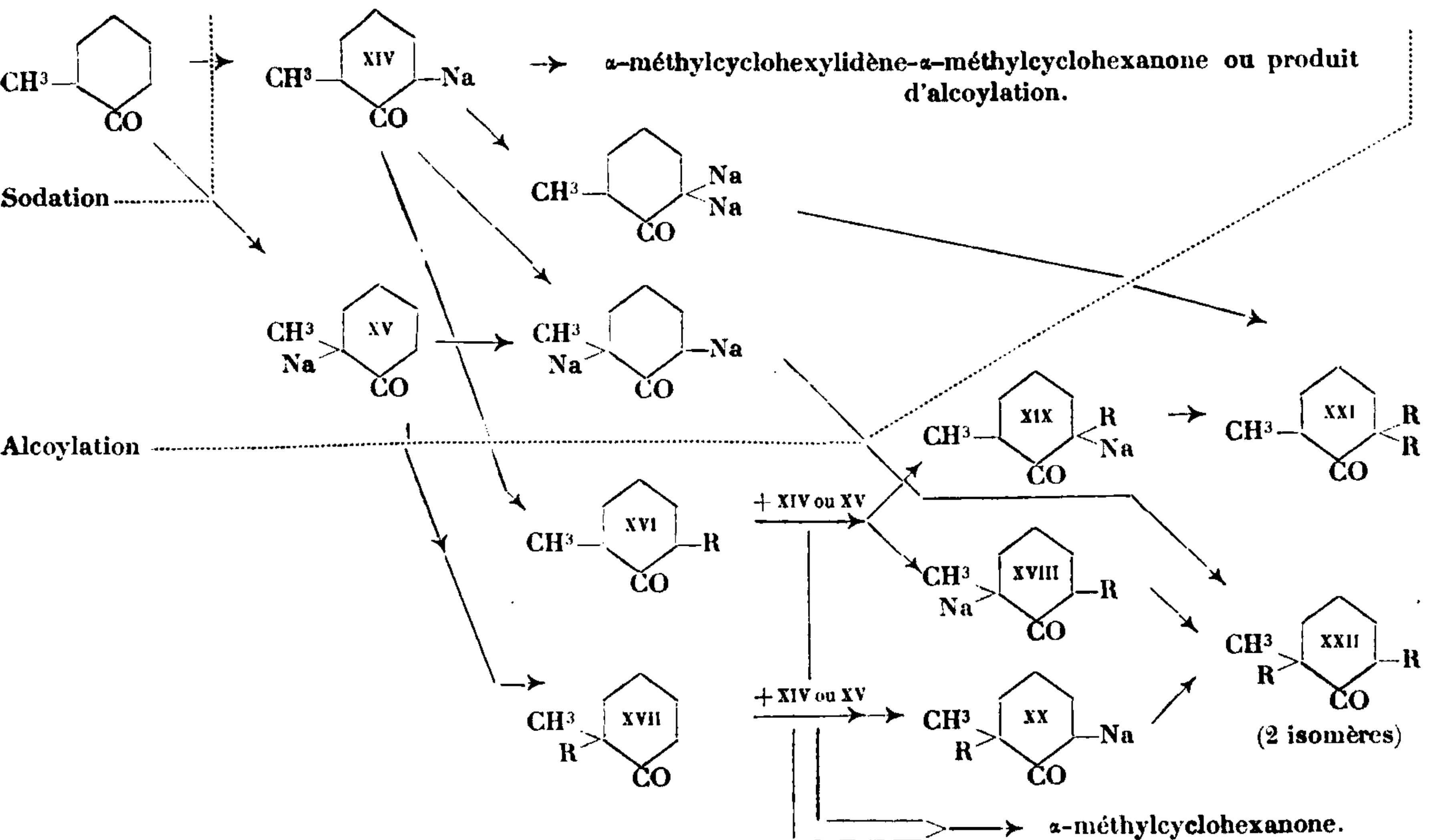
1° Nous admettons que l'atome de sodium du dérivé sodé XV a une activité plus grande que l'atome de sodium du dérivé sodé XIV vis-à-vis des bromures tandis que les atomes de sodium de ces dérivés sodés XIV et XV ont vis-à-vis des atomes de chlore des chlorures, soit des activités identiques, soit des activités moins différentes entre elles que vis-à-vis du brome des bromures; 2° nous admettons l'existence effective de l'action sodante d'un dérivé sodé.

L'α-méthylcyclohexanone donnerait alors les dérivés sodés XIV et XV dans un rapport tel que XV serait formé pour un pourcentage égal ou un peu inférieur à 75-80 0/0, nombre trouvé dans les allylations au chlorure. Au moment de l'alcoylation avec un bromure, le dérivé sodé XV aurait une activité plus grande que le dérivé sodé XIV et le rapport XVII/XVI serait plus grand à un instant donné que le rapport XV/XIV. Au cours de l'alcoylation, une certaine quantité de XVI et XVII serait sodée par XIV ou XV (ou plutôt par XIV et XV, mais dans un rapport inconnu), et comme l'expérience montre que l'hydrogène tertiaire CHR est plus actif que l'hydrogène secondaire CH^2, c'est la cétone XVI qui donnerait proportionnellement le plus de dérivé sodé XVIII ou XIX (7), ce qui diminuerait encore le pourcentage final en dérivé symétrique XVI (et conduirait avant tout à XXII d'après l'étude de la benzylation de l'α-méthylcyclohexanone (8).

Par contre, avec un chlorure, l'activité du chlore vis-à-vis du dérivé sodé XV serait plus petite qu'avec le bromure et la quantité de dérivé alcoylé XVII serait plus petite à un instant donné qu'avec

(7) L'expérience montre en effet que la sodation de l'α-benzylcyclohexanone par l'allylcyclohexanone sodée fournit l'α.α-benzylallylcyclohexanone.

(8) R. Cornubert et H. Le Bihan, *C. R.*, 1928, t. 186, p, 1126.



Sodation
Alcoylation
α-méthylcyclohexylidène-α-méthylcyclohexanone ou produit d'alcoylation.
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII
XIX
XX
XXI
XXII
+ XIV ou XV
+ XIV ou XV
(2 isomères)
α-méthylcyclohexanone.

le bromure et le pourcentage en dérivé symétrique XVI serait plus grand. Le phénomène de sodation par les dérivés sodés serait de même sens qu'auparavant, mais les dérivés sodés XVIII et XIX auraient alors une activité plus petite qu'avec le bromure, ce qui ferait faire plus de dérivés trialcoylés aux dépens de XVII que dans le premier cas, et, à la reprise par l'eau, la quantité de XVI régénérée de XVIII et XIX serait plus grande que dans le premier cas. Finalement la teneur en XVI serait plus grande en utilisant un chlorure qu'en employant un bromure.

Mais le fait initial, la formation préférentielle de dérivé dissymétrique, échappe actuellement à toute explication réelle (9).

Ch. III. — *Méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone* (XXIII).

Avec les résultats précédemment acquis :

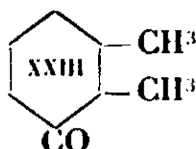
1° Orientation de la substitution en α' chez la β-méthylcyclohexanone III (1),

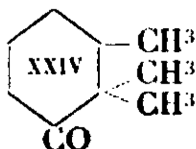
2° Orientation unique de la substitution en α' chez l'α'.β-diméthylcyclohexanone II (1),

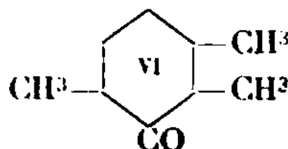
3° Méthylation de l'α-méthylcyclohexanone I en un mélange contenant 86 0/0 de dérivé dissymétrique (α.α) et 14 0/0 de dérivé symétrique (α.α') (10),

on pouvait prévoir que la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone devait donner une quantité d'au moins 14 0/0 de β.α.α'-triméthylcyclohexanone VI du fait de l'influence propre du groupe méthyle en β.

L'expérience a montré que la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone donne un mélange de 77 0/0 au plus de β.α.a-triméthylcyclohexanone XXIV et de 23 0/0 au moins de β.α.α'-triméthylcyclohexanone VI :







L'influence du groupe méthyle en β sur la mobilité des atomes d'hydrogène en α' se fait donc sentir, ici encore, dans le même sens que précédemment.

La β.α.α'-triméthylcyclohexanone VI caractérisée dans les produits de méthylation de la β-méthylcyclohexanone, paraît donc avoir son origine principale dans la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone XXIII qui n'a pu cependant être décelée dans les

(9) Une étude sur ce sujet a été amorcée en essayant de déterminer les phénomènes d'orientation qui se produisent lors de la chloration de l'α-méthylcyclohexanone, le chlore et le sodium étant de polarités opposées. Il a été ainsi obtenu deux portions monochlorées isomères de points d'ébullition différant de 20 à 25 degrés. Cette différence paraît un peu grande pour des isomères de position et semblerait indiquer une transposition. Cette étude, interrompue, va être reprise. (R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 804.)

(10) R. Cornubert, *Bull.*, 1er mémoire de cette série, p. 1229.

produits de méthylation; il faut noter qu'il ne pouvait en être autrement car la β.α-diméthylcyclohexanone ne donne pas de dérivé cristallisé lorsqu'on la condense avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

2e Partie. — *Nouveaux phénomènes d'orientation. Benzylation de la cyclohexanone.*

La nécessité dans laquelle nous nous sommes trouvé de disposer d'une certaine quantité de benzylcyclohexanone, nous a fait examiner la benzylation de la cyclohexanone, c'est-à-dire de nouveaux phénomènes d'orientation, sous l'influence d'un groupe présentant un certain encombrement.

La cyclohexanone (1 mol.) sodée à l'amidure (1 mol.) et traitée par le bromure de benzyle (1 mol.) a donné non seulement la benzylcyclohexanone mais encore une quantité non négligeable de dibenzylcyclohexanone souillée d'une faible proportion de benzylcyclohexylidènecyclohexanone, cétones qui ont été séparées par l'intermédiaire de leurs oximes. La dibenzylcyclohexanone régénérée de son oxime, non sans difficulté d'ailleurs, a fondu à 53-54°. Quant à l'oxime de la benzylcyclohexylidènecyclohexanone, nous n'avons pu l'hydrolyser pour la moindre trace.

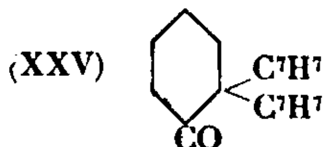
La monobenzylcyclohexanone a été obtenue pure en passant par l'intermédiaire de sa semicarbazone, mais, dans le résidu, il ne nous a pas été possible de caractériser la cyclohexylidènecyclohexanone.

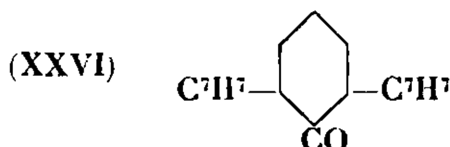
Benzylation de l'α-benzylcyclohexanone.

La benzylation de l'α-benzylcyclohexanone s'est réalisée de la façon la plus simple; il a été obtenu une portion brute de dibenzylcyclohexanone très visqueuse passant à 225-245° sous 20 mm. De cette dernière il a été isolé un corps fondant à 103°-103°,5 et une substance ayant la composition d'une dibenzylcyclohexanone et fondant à 53-54°.

Or une α.α′-dibenzylcyclohexanone XXVI fondant à 103°-103°,5 a déjà été obtenue par hydrogénation au platine de la dibenzylidènecyclohexanone (11); il ne nous en restait malheureusement plus pour faire une épreuve de mélange, mais ces deux corps F. 103 ont présenté la composition d'une dibenzylcyclohexanone.

Quant au produit fondant à 53-54°, qui a donné une combinaison benzylidénique et qui constitue par conséquent l'α.α-dibenzylcyclohexanone XXV, il a conservé ce point de fusion par mélange avec la cétone de même point de fusion provenant de la dibenzylcyclohexanone obtenue lors de la monobenzylation :



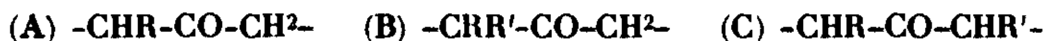


(11) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1148.

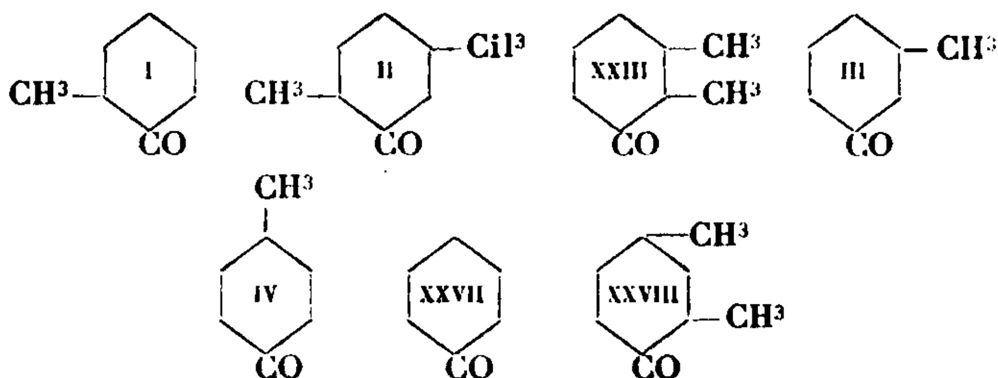
Cette dibenzylcyclohexanone (33 gr.) nous a permis d'isoler 0gr,2 du corps fondant à 103° contre 15gr,1 de cétone pure fondant à 53-54° et 10gr,2 de produits visqueux et de cristaux impurs. Ici encore le produit dissymétrique est celui qui se forme en quantité plus que dominante, en proportion même nettement plus grande que dans les autres cas : 98,5 0/0 si l'on ne fait intervenir que les cristaux purs, 99,5 0/0 si l'on compte aussi les produits visqueux et les cristaux impurs.

3e Partie. — *Essai de systématique des phénomènes d'orientation lors de l'alcoylation des cyclohexanones.*

Nous rappellerons encore que l'alcoylation d'une α-alcoylcyclohexanone de type A, par sodation à l'amidure de sodium suivie de l'action d'un halogénure d'alcoyle ou d'aryle, peut conduire soit à un dérivé α.α-disubstitué (type B) soit à un dérivé α.α'-disubstitué (type C) :



De la comparaison de quelques-uns de ces phénomènes d'alcoylation semblaient se dégager les idées suivantes (en ne considérant que les formules planes) : 1° une cyclohexanone méthylée en β (II ou XXIII) connaît en α des phénomènes d'orientation différents de ceux qu'on observe avec une molécule de même structure en α mais non méthylée en β (I) ; 2° une cyclohexanone méthylée en γ (IV) présente, lors de la disubstitution en α, des phénomènes d'orientation différents de ceux qu'on note avec une molécule de même structure en α, mais méthylée en β (III) :



Nous avons cherché à faire de nouvelles comparaisons pour essayer de donner quelque valeur à ces conclusions possibles :

1° La précédente étude de l'allylation de la cyclohexanone XXVII nous a permis de comparer cette alcoylation avec l'allylation de la β-méthylcyclohexanone III et avec celle de la γ-méthylcyclohexanone IV ;

2° De plus nous avons examiné la méthylation de la γ-méthyl-α-méthylcyclohexanone XXVIII pour la confronter avec la méthylation des β.α-diméthyl- et β.α'-diméthylcyclohexanones II et XXIII et avec celle de l'α-méthylcyclohexanone I.

Nous avons trouvé :

1° Comme indiqué dans la première partie, que l'allylation de la cyclohexanone XXVII au moyen du bromure d'allyle donne un mélange contenant 87 0/0 de dérivé α.α (type B) et 13 0/0 de dérivé α.α' (type C), c'est-à-dire que la cyclohexanone conduit ainsi à un mélange identique à celui engendré par la γ-méthylcyclohexanone en utilisant aussi le bromure d'allyle (12) ;

2° Que la méthylation de la γ.α'-diméthylcyclohexanone XXVIII fournit un mélange semblable à celui donné par l'α-méthylcyclohexanone en utilisant dans les deux cas le sulfate de méthyle, c'est-à-dire qu'il y a production d'un mélange des cétones des types B et C dans lequel domine de beaucoup la cétone dissymétrique de type B; le calcul de la composition est ici rendu impossible par le fait que la cétone génératrice subsiste en quantité non négligeable dans le produit de méthylation et entre naturellement en réaction avec l'aldéhyde benzoïque en même temps que les triméthylcyclohexanones, malheureusement sans fournir de dérivé cristallisé. En n'utilisant que les produits cristallisés engendrés, on aboutit aux pourcentages suivants qui sont plus qu'approximatifs : cétone dissymétrique 95 0/0, cétone symétrique 5 0/0.

Il résulte de ces études :

1° Que le groupe méthyle en β a une influence nette sur les phénomènes d'orientation qui se produisent en ortho par rapport au CO; il entrave ou facilite la formation de l'isomère symétrique (de type C) suivant qu'il y a simultanément substitution en α' ou en α ;

2° Que le groupe méthyle en γ ne paraît pas avoir d'influence sur les phénomènes d'orientation qui se produisent en ortho par rapport au CO.

Le tableau suivant résume les résultats numériques à la base de ces conclusions :

	α'	β	γ	β	α	Agent d'alcoylation	Isomère αα (type B) 0/0	Isomère αα (type C) 0/0
I	CH^3					$SO^4(CH^3)^2$	86	14
II	CH^3			CH^3		id.	100	—
XXVIII	CH^3		CH^3			id.	95 (?)	5 (?)
XXIII				CH^3	CH^3	CH^3I	77 (max.)	23 (min.)
XXVII						C^3H^5Br	87	13
III				CH^3		id.	100	—
IV			CH^3			id.	88	12

Les expériences correspondant à ce travail seront décrites dans les 8e, 9e et 10e mémoires.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(12) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 1077.

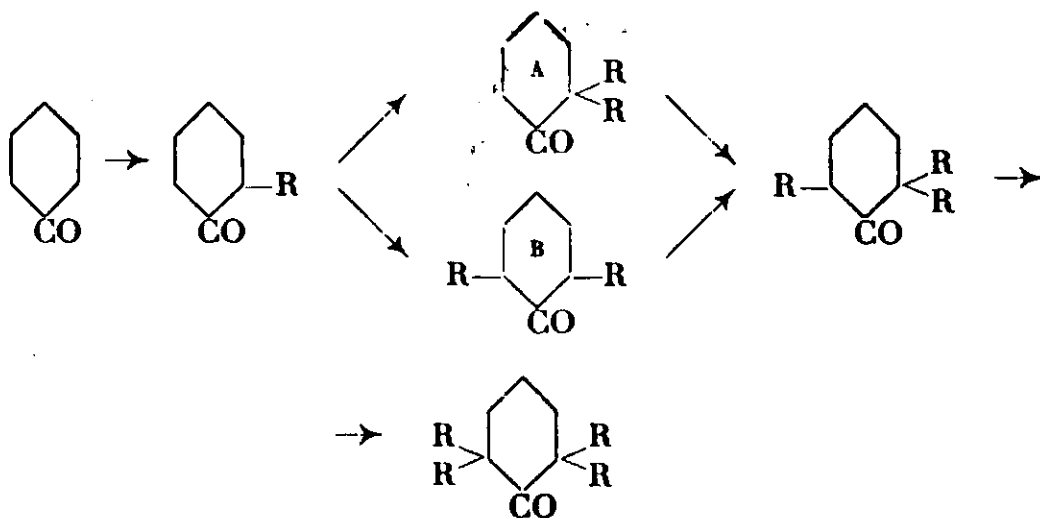
N° 101. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (4e mémoire); par MM. R. CORNUBERT, R. HUMEAU, H. Le BIHAN et A. MAUREL.

(7.7.1931.)

L'ensemble des recherches effectuées sur les phénomènes d'orientation lors de l'alcoylation ou l'arylation des cyclohexanones peut se résumer, dans l'état actuel de ce travail, car certaines des règles qui vont être énoncées gagneraient à être étendues à d'autres cas, dans les propositions suivantes, étant rappelé qu'aucun phénomène de transposition n'a pu être décelé :

I. — *Alcoylation de la cyclohexanone.*

1° Elle s'effectue d'après le schéma suivant :

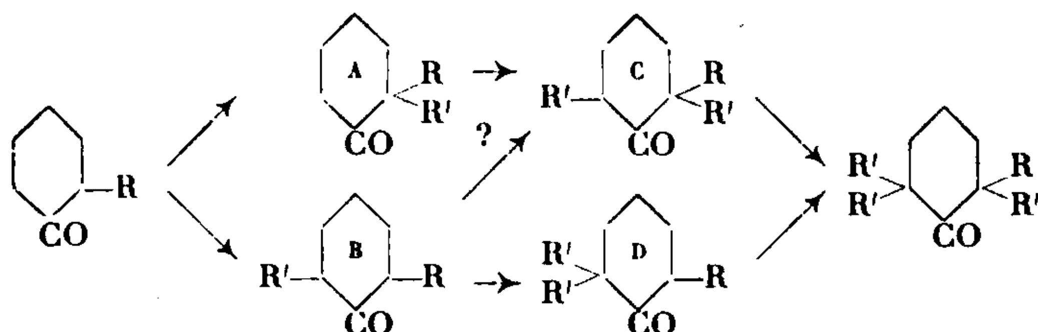


La nature du mélange des dialcoylcyclohexanones A et B reste la même, c'est-à-dire que la cétone A représente presque toujours (voir II) 85-90 0/0 de l'ensemble des cétones A et B, qu'on procède à la dialcoylation directe de la cyclohexanone par action de 2 mol. d'amidure sur 1 mol. de cétone, ou à l'alcoylation d'une α-alcoylcyclohexanone.

2° La fixation d'un groupe alcoyle s'accompagne de celle d'un deuxième groupe alcoyle pour une quantité variable, réaction toujours plus faible que celle de monoalcoylation, et qui paraît d'autant plus importante que la concentration en cétone est plus grande; cette dialcoylcyclohexanone semble avoir la même constitution que les précédents mélanges de cétones orthodialcoylées. En même temps que s'élève la réaction de dialcoylation, l'importance de la réaction secondaire de condensation augmente (lorsque celle-ci est possible). L'apparition simultanée de ces deux phénomènes peut d'ailleurs être liée.

II. — *Alcoylation ou arylation d'une α-alcoyl- ou arylcyclohexanone.*

1° Elle s'effectue conformément an schéma suivant :



On trouve généralement un mélange de 85-90 0/0 de cétone A et de 15-10 0/0 de cétone B. Les pourcentages des deux isomères paraissent dépendre de la nature de l'halogène de l'agent d'alcoylation, les bromures et iodures donnant des pourcentages identiques, les chlorures fournissant des mélanges plus riches en cétone B. De plus l'étude de la benzylation de l'α-méthylcyclohexanone, a montré qu'il y a formation d'un mélange des trialcoylcyclohexanones C et D.

2° L'alcoyle préexistant en α ne paraît pas toujours avoir d'influence sur les phénomènes d'orientation, ainsi que cela ressort de la comparaison de la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aliylation de l'α-allylcyclohexanone :

		Agent d'alcoylation	Cétone A 0/0	Cétone B 0/0
α-méthylcyclohexanone.	méthylation..	CH^3I	89 (corr.)	11
	—	$SO^4(CH^3)^2$	88 (corr.)	12
	éthylation....	C^2H^5Br	83 (corr.)	17 (1)
	allylation	C^3H^5I	88	12
	—	C^3H^5Br	88	12
	—	C^3H^5Cl	80	20
	benzylation ..	C^7H^7Br	94	6
	—	C^7H^7Cl	89	11
α-allylcyclohexanone ...	allylation	C^3H^5Br	87	13
α-benzylcyclohexanone .	benzylation ..	C^7H^7Br	99 env.	1 env.

(1) On arrive à ces nombres en faisant les corrections déjà apportées dans le cas de la méthylation; sans cette correction il a été trouvé 84 et 16 0/0.

En plus des alcoylations ou arylations de l'α-méthylcyclohexanone qui figurent dans ce tableau, ont été tentées : une isopropylation qui ne s'est faite qu'avec un mauvais rendement, une phénylation et une cyclohexylation qui n'ont pas réussi, même pour la moindre trace.

Il résulte de toutes manières de ce tableau que l'encombrement occasionné par le groupe préexistant n'a pas l'influence que cette notion d'encombrement permettrait de prévoir. C'est avec le groupe benzyle, qui est celui qui comporte le plus grand nombre d'atomes, que la quantité d'isomère symétrique B est de beaucoup la plus faible (elle est déjà plus petite que d'habitude lors de la benzylation de l'α-méthylcyclohexanone) (2).

III. — *Alcoylation de la β-méthylcyclohexanone.*

1° Elle donne tout d'abord d'une façon prédominante, une monoalcoylation en α' (C) conformément à divers résultats déjà énoncés par différents auteurs; l'isomère D n'a pu être décelé mais la pratique a montré que la méthode à l'aldéhyde benzoique chlorhydrique ne convient pas pour sa caractérisation; il semble cependant qu'il s'en fasse une petite quantité. Les atomes d'hydrogène en α paraissent donc avoir une faible activité réactionnelle, fait en accord avec divers autres résultats.

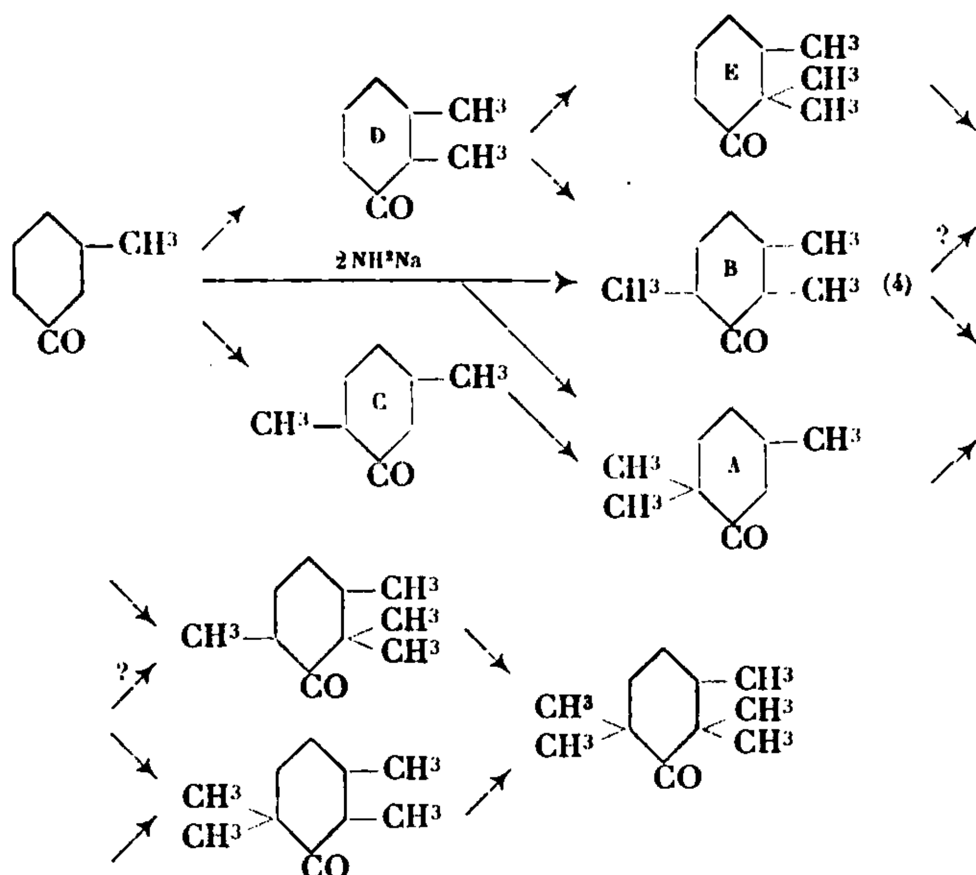
2° L'alcoylation d'une β-méthylcyclohexanone monoalcoylée en α' (C) fournit un dérivé dissymétrique (A) au maximum souillé, mais la chose n'a pu être que soupçonnée dans un cas, d'une trace de dérivé α.α'-dialcoylé (B). Le groupe méthylé en β a donc une influence manifeste sur le développement des phénomènes d'orientation en ortho; il entrave la formation de l'isomère symétrique (B) s'il y a simultanément un groupe alcoyle en α' (3); ceci résulte de l'étude de la méthylation de la β.α'-diméthylcyclobexanone et de la méthylation de la menthone.

3° L'alcoylation de la βα-diméthylcyclohexanone D donne 77 0/0 au plus de dérivé dissymétrique E et 23 0/0 au moins de dérivé symétrique B, résultat en accord avec l'effet isolé des groupes méthyle en α et en β, et avec l'effet simultané des groupes méthyle en α' et β.

4° Le schéma de méthylation de la β-méthylcyclohexanone s'établit comme suit d'après ces recherches :

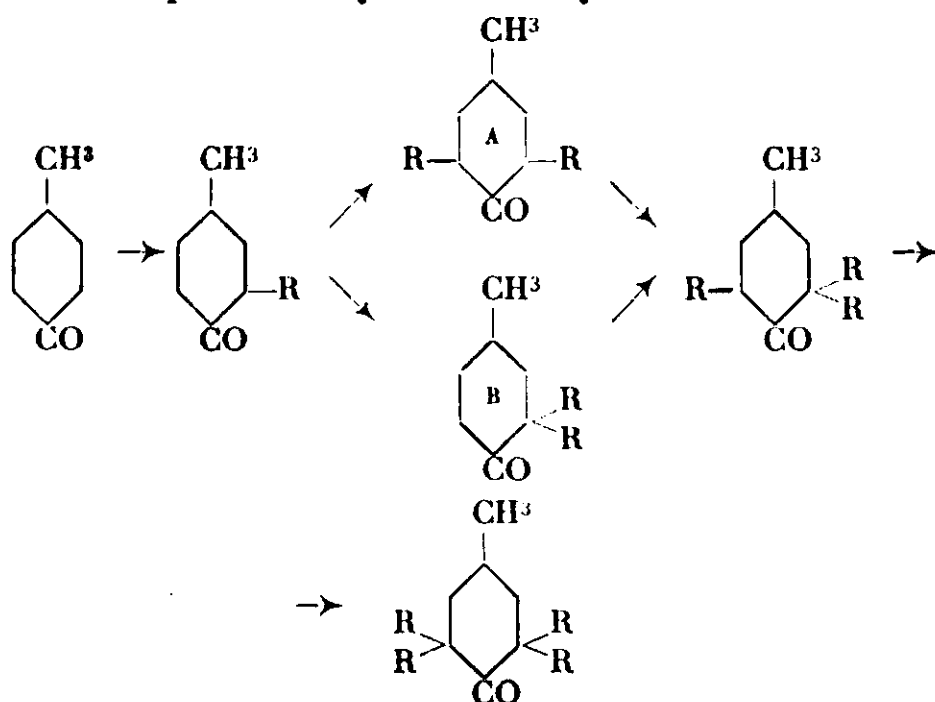
(2) Nous rappellerons que la méthylation de l'α-isopropylcyclopentanone ne nous a fait déceler que l'αα-méthylisopropylcyclopentanone (*Bull.*, 1930, t. 47, p. 958) ce qui n'est pas non plus en faveur de la notion d'encombrement (Il faut noter que la méthylation de l'α-méthylcyclopentanone ne donne que 5 0/0 au plus de dérivé symétrique).

(3) La détermination de la constitution du dérivé diallylé de la β-méthylcyclohexanone montre que la théorie d'Auwers des groupes géminés ne permet pas d'interpréter les anomalies de la réfraction moléculaire observées chez les polyallylcyclohexanones (voir *Ann. chim.*, 1921, t. 16, p. 141).



IV. — *Alcoylation de la γ-méthylcyclohexanone.*

Cette alcoylation s'effectue d'après un schéma identique à celui qui rend compte de l'alcoylation de la cyclohexanone :



(4) Il convient de rappeler que lors de l'allylation de la β-méthylcyclohexanone, l'isomère de type B n'a pu être décelé.

Le groupe méthyle en γ ne paraît pas avoir d'influence sur les phénomènes d'orientation qui se produisent en ortho par rapport au carbonyle; ceci ne résulte malheureusement que de la comparaison des allyiations de la cyclohexanone et de la γ-méthylcyclohexanone. Dans ce cas les pourcentages des dérivés A et B (88 et 12 0/0) sont les mêmes que lorsque le groupe méthyle n'existe pas en γ (voir II).

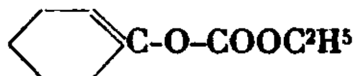
En résumé : il y a presque toujours formation prédominante d'une α'.α'-dialcoylcyclohexanone (de type dissymétrique) $-CRR'-CO-CH^2-$ et, lorsqu'il existe simultanément un groupe méthyle en β, cette cétone peut se former seule. Nous attendrons de posséder le résultat d'autres expériences engagées sur les cyclanones pour examiner la valeur de telle ou telle théorie relativement à l'interprétation de ces faits. Nous ferons simplement remarquer :

a) Que ces phénomènes de substitution conduisant à des cétones dissymétriques sont à rapprocher : 1° de la déshydratation de l'α-méthylcyclohexanol $-CH^2-CHOH-CHR-$ faisant éliminer à l'état d'eau l'atome d'hydrogène en α donnant d'une façon prédominante le carbure $-CH^2-CH=CHR-$ (5); 2° de la plus facile chloration d'un groupe CHR que d'un groupe CH^2.

b) Que ces expériences ne sont pas interprétées par la théorie de l'empêchement stérique; en particulier les phénomènes d'orientation observés en étudiant la méthylation de la β-méthylcyclohexanone, conduiraient *a priori* à prendre en considération les théories faisant intervenir des phénomènes d'induction chimique à distance.

Pour terminer nous noterons divers faits dont la simple énumération fait mesurer la complexité possible du phénomène étudié.

1° Dans tout ce travail nous avons admis pour simplifier que l'amidure agit directement sur une cétone en éliminant l'un des atomes d'hydrogène en ortho par rapport au carbonyle, mais cela est loin d'être prouvé; peut-être y a-t-il intervention du dérivé sodé énolique et d'une isomérisation. Nous rappellerons que les cyclohexanones représentent des équilibres cétoénoliques (6) et que A. Haller et E. Bauer (7) ont établi qu'en traitant la cyclohexanone sodée à l'amidure par le chlorocarbonate d'éthyle, on obtient un éther qui ne peut répondre qu'à la formule :



à côté de cyclohexylidènecyclohexanone, c'est-à-dire que la forme énolique serait seule intervenue ici.

Ainsi l'existence des dérivés sodés au carbone et à l'oxygène n'est pas une impossibilité et le plus simple serait alors de considérer que le dérivé sodé forme un mélange en équilibre des dérivés sodés au carbone et à l'oxygène, l'un ou l'autre agissant suivant le réactif qui est opposé.

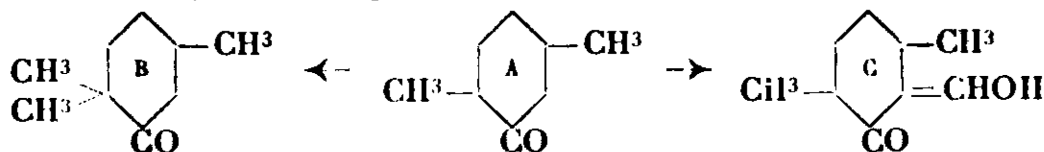
Les faits suivants militent également en faveur de cette idée. La

(5) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1908, t. 359, p. 307.

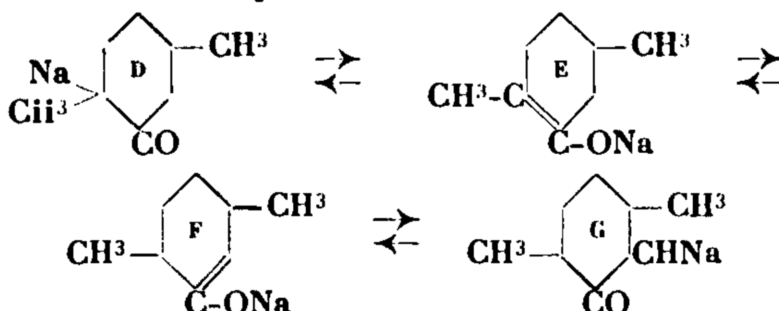
(6) Voir *Bull.*, 1927, t. 41, p. 541.

(7) A. Haller et E. Bauer, *C. R.*, 1911, t. 152, p. 551; *Ann. chim.*, 1924, t. 1, p. 295.

sodation et la méthylation dela βα'-diméthylcyclohexanone A ne font isoler que la βα'α'-triméthylcyclohexanone B (ce qui fait penser que le sodium s'est fixé en α'), tandis que l'actiou du formiate d'amyle sur la βα'-diméthylcyclohexanone sodée à l'amidure donne le dérivé oxyméthylénique C (comme si le sodium s'était fixé en α).



Cette double orientation possible après sodation ne peut guère s'expliquer qu'en admettant l'intervention des formes énoliques E et F, et l'on aurait les équilibres :



qui se rompraient ensuite dans telle ou telle direction, suivant que le dérivé sodé D ou le dérivé sodé G interviendrait, ceci d'après la nature du réactif opposé.

Telle est aussi l'opinion de Brühl qui, à la suite de l'étude de l'action de l'iode sur le camphre sodé à l'amidure, dit qu'il semble que le produit se comporte comme un mélange de dérivés métalliques au carbone et à l'oxygène souillé de produits de condensation (8).

Par contre Mme Bredt-Savelsberg (9) dit : « Le camphre sodé formé par action du sodium sur le camphre doit être formulé comme énolate de sodium car on admet maintenant généralement dans les sels métalliques des substances énolisables, une liaison oxygène-métal depuis que les propriétés des corps avec liaison carbone-métal ont été étudiées avec soin et trouvées très différentes de celles des énolates métalliques ». Schlenk et Mlle Holtz (10) indiquent en effet que les alcoylures de sodium sont des poudres amorphes rigoureusement insolubles dans les solvants indifférents, s'enflammant au contact de l'air, et ce ne sont évidemment pas là les propriétés des dérivés sodés des cétones ; mais cela ne suffit pas à notre avis pour dire que ces derniers sont des dérivés à l'oxygène, car l'évolution des propriétés chimiques dans une famille déterminée de même squelette fondamental est une chose aujourd'hui notoire, et ce qui est vrai des alcoylures de sodium ne l'est pas nécessairement des dérivés sodés des cétones en admettant des structures identiques ;

(8) Brühl, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2172.
(9) Mme Bredt-Savelsberg, *J. f. prakt chem.*, 1924, t. **107**, p. 66.
(10) Schlenk et Mlle Holtz, par ex., *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 262.

2° Le poids moléculaire de la menthone et de la fenchone varie légèrement dans le benzène avec la concentration tandis que celui du camphre varie à peine (11).

L'étude de l'état moléculaire des dérivés sodés par la méthode ébullioscopique dans l'éther ou le benzène, a montré que les dérivés sodés ou potassés du camphre ou de la menthone ont un poids moléculaire se rapprochant de celui correspondant à l'association de trois à sept molécules de dérivé métallique suivant les cas (12).

Nous ne pouvons actuellement que rappeler tous ces faits et nous nous garderons bien d'en tirer argument quant à présent.

Nous tenons pour terminer, à adresser à Monsieur le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, l'expression de notre vive gratitude pour les subventions qu'il a bien voulu nous accorder sur les fonds de la Caisse des recherches scientifiques. Elles nous ont permis de faire l'acquisition de diverses substances qui nous étaient nécessaires, en particulier de grandes quantités d'iodure de méthyle.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

ERRATA

T. **49**, p. 373, 8e ligne.

Au lieu de : 202 gr.,

Lire : 20,2 gr.

T. **49**, p. 374, 1re ligne.

Au lieu de : l'acide diparachlorphényl-1-3 parabromphényl-2-oxy-2-butanoïque.

Lire : l'acide diparachlorphényl-1-3-phényl-2-oxy-2-butanoïque.

T. **49**, p. 875, 6e ligne.

Au lieu de : 0mgr,28.

Lire : 0gr,28

---

(11) Biltz, *Z. f. phys. Chem.*, 1898, t. **27**, p. 529. De plus le poids moleculaire de la cyclohexanone dépend du solvant; il est normal dans le benzène et anormal dans le cyclohexane (Mascarelli et Musatty, *Atti Lincei* (5), t. 18, II, p. 253; *Z. Bl.*, 1909, II, p. 2148).

(12) Beckmann et Schliebs, *Lieb. Ann.*, 1896, t. **289**, p. 71.

SUR LA CONSTITUTION DES COLLOÏDES MOLÉCULAIRES

(MOLEKULKOLLOIDE)

A propos d'une discussion entre M. Lumière et M. Kruyt,

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 12 juin 1931.

Par H. STAUDINGER.

Professeur à l'Université de Freiburg i. Br.

On trouve des systèmes colloïdaux dans les substances les plus diverses, non seulement organiques mais aussi minérales. Il existe par exemple, des solutions colloïdales d'or et de savons dans l'eau, des solutions colloïdales d'albumines, de caoutchouc et d'amidon. Les unes, comme les solutions d'or sont peu, visqueuses, tandis que les solutions du caoutchouc et des savons ont une grande viscosité. La découverte de l'ultramicroscope par Siedentopf et Zsigmondy (1) a permis d'éclaircir la nature de quelques-unes de ces solutions colloïdales. On connaît aujourd'hui, grâce aux travaux de Siedentopf et Zsigmondy, Scherrer, etc., la structure des solutions d'or et de beaucoup de suspensions. Les recherches de Duclaux ont développé nos connaissances sur les sols d'hydrate ferrique. Les solutions de savon ont été étudiées par Krafft, Me Bain et d'autres. Pour ces corps, on trouve que la particule colloïdale se forme par l'association de molécules plus petites et on la désigne sous le nom de *micelle*.

La structure des produits naturels à poids moléculaire élevé comme la cellulose, le caoutchouc, les albumines et l'amidon resta longtemps inconnue. Au cours des dix dernières années on a émis dans les périodiques scientifiques de tous les pays beaucoup de théories sur leur structure. Après avoir éclairci celle des solutions colloïdales de savons et de certains colorants on a cru que les particules colloïdales des produits naturels ont une structure analogue à celle des savons, car on avait trouvé beaucoup d'analogies dans les propriétés de leurs solutions. Par exemple, la viscosité d'une solution de savon se modifie fortement avec la température ou sous l'influence de réactifs. Le même phénomène est observé dans les solutions des produits à poids moléculaire élevé, tels que le caoutchouc et les albumines. En outre, tous ces colloïdes pré-

(1) *Kolloidchemie*, 1920, Leipzig, 3e éd.

sentent des écarts à la loi de Hagen-Poiseuille; leurs mouvements ne se font pas normalement, la vitesse d'écoulement croît plus vite que la pression.

Au cours des dernières années la structure des colloïdes a été discutée vivement par M. A. Lumière (2) et M. H. R. Kruyt (3) dans les journaux français. M. A. Lumière groupe les colloïdes en deux classes en se basant sur leur structure et admet que les solutions des protéines, par exemple, contiennent de grosses molécules. Il désigne de tels colloïdes sous le nom de colloïdes moléculaires tandis que les colloïdes synthétiques d'après cet auteur sont en solution à l'état micellaire (4).

M. H. R. Kruyt n'admet pas le point de vue de M. A. Lumière et fait remarquer qu'il n'y a aucune preuve directe de la monomolécularité des particules dans les sols lyophiles, particulièrement dans les solutions des protéines. D'après cet auteur la stabilité des sols lyophiles est causée par une solvatation, tandis que les sols lyophobes sont toujours stabilisés par une charge électrique.

L'exemple des protéines n'est pas convenable pour l'éclaircissement de la structure des produits à poids moléculaire élevé. Quoique on connaisse aujourd'hui la structure des particules colloïdales de la cellulose et du caoutchouc, on ne peut encore rien dire sur la structure de celles des protéines. Il est même vraisemblable que les particules colloïdales ont ici une structure micellaire.

Importance de l'étude des polymères synthétiques.

La structure des particules colloïdales des produits à poids moléculaire élevé a d'abord pu être éclaircie, pour des substances colloïdales synthétiques (5). Parmi ces polymères on a choisi ceux qui se comportent d'une façon analogue aux substances naturelles et qui constituent par conséquent des modèles de ces dernières. Cette voie a été suivie en raison des difficultés auxquelles on se heurte dans l'étude des produits naturels. Ceux-ci ont généralement une structure compliquée tandis que l'on peut obtenir par synthèse des polymères moins condensés et d'une constitution beaucoup plus simple que celle des produits naturels. On sait de plus par l'étude des polymères synthétiques que les propriétés caractéristiques de ces produits ne dépendent que de leur constitution et qu'elles ne sont pas dues à quelque impureté ou à une structure particulière.

Chez ces polymères synthétiques on a pu mettre en évidence que les particules colloïdales primaires, c'est-à-dire les particules en solutions très diluées, sont les molécules elles-mêmes, et

(2) Voir p. ex., Auguste Lumière, *Revue générale des colloïdes*, 1925, t. 3, p. 161; *Chimie et Industrie*, 1929, t. 21, p. 223 et réponse à M. Kruyt, *Revue générale des colloïdes*, 1930, t. 8, p. 209.

(3) Voir p. ex., H. R. Kruyt, *Revue générale des colloïdes*, 1930, t. 8, p. 200.

(4) Voir aussi H. Staudinger, 2e *Conseil de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1925.

(5) H. Staudinger, *Ber.*, 1926, t. 59, p. 3019.

qu'on a donc raison de les considérer comme des colloïdes moléculaires.

On a ainsi étudié les polyoxyméthylènes comme types de substances cristallisées insolubles, telles que la cellulose ; les polystyrolènes comme types de substances homopolaires solubles colloïdalement, telles que le caoutchouc ; les polymères de l'alcool et de l'acétate vinyliques comme types des polysaccharides et des esters correspondants ; enfin les polymères de l'acide acrylique, c'est-à-dire un colloïde moléculaire hétéropolaire, pour élucider la structure des albumines (6).

Tous ces produits résultent de substances non saturées fournissant par polymérisation de longues molécules filiformes.

On a donc les types suivants :

TABLEAU I. — *Types de molécules filiformes.*

$$CH^2O \rightarrow \ldots CH^2\text{-}O\text{-}(CH^2\text{-}O)_x\text{-}CH^2O \ldots$$

Polyoxyméthylènes. Substances cristallisées à poids moléculaires élevés.

$$\underset{CH=CH^2}{\overset{C^6H^5}{|}} \rightarrow \ldots \underset{CH}{\overset{C^6H^5}{|}}\text{-}CH^2\text{-}(\underset{CH}{\overset{C^6H^5}{|}}\text{-}CH^2)^x\text{-}\underset{CH}{\overset{C^6H^5}{|}}\text{-}CH^2 \ldots$$

Polystyrolènes. Colloïdes moléculaires homopolaires.

$$\underset{CH=CH^2}{\overset{OH}{|}} \rightarrow \ldots \underset{CH}{\overset{OH}{|}}\text{-}CH^2\text{-}(\underset{CH}{\overset{OH}{|}}\text{-}CH^2)^x\text{-}\underset{CH}{\overset{OH}{|}}\text{-}CH^2 \ldots$$

Polymères de l'alcool vinylique. Colloïdes moléculaires à covalences de coordination.

$$\underset{CH=CH^2}{\overset{COO'Na\cdot}{|}} \rightarrow \ldots \underset{CH}{\overset{COO'Na\cdot}{|}}\text{—}CH^2\text{—}(\underset{CH}{\overset{COO'Na\cdot}{|}}\text{—}CH^2)^x\text{—}\underset{CH}{\overset{COO'Na\cdot}{|}}\text{—}CH^2 \ldots$$

Polymères de l'acide acrylique. Colloïdes moléculaires hétéropolaires.

Préparation des séries des polymères homologues.

Emil Fischer a suivi comme but dans ses recherches sur les albumines, spécialement sur la constitution des polypeptides, la construction des substances à poids moléculaire élevé par synthèse des polypeptides. Il espéra obtenir ainsi des corps ressemblant aux albumines à solubilité colloïdale. En synthétisant continuellement des polymères supérieurs, il essaya de trouver quelle doit être la grandeur de la molécule à partir de laquelle apparaissent les propriétés spéciales des substances à poids moléculaire élevé.

Or, il est impossible d'atteindre ce but en travaillant de la façon proposée par Emil Fischer, car on sait aujourd'hui, que les substances naturelles à poids moléculaire élevé ont des molécules très sensibles. Ces molécules sont extraordinairement longues ; sous l'influence de réactifs elles se fragmentent facilement en molécules plus courtes. Pour cette raison on ne peut pas obtenir dans le laboratoire, par synthèses successives, des substances fortement

(6) Voir. H. STAUDINGER, *Ber.*, 1929, t. 62, p. 2893 ; *Helv. chim. Acta*, 1929 t. 12, p. 1183.

polymérisées, tandis que la nature est capable de construire de cette manière ses produits à poids moléculaires les plus élevés.

Il en est autrement pour les corps synthétiques. Une série de substances simples non saturées fournissent par polymérisation des produits à poids moléculaire élevé qui ont les mêmes propriétés que les produits naturels. Par exemple, on peut préparer par polymérisation du styrolène un polystyrolène à poids moléculaire très élevé dont les solutions colloïdales ressemblent parfaitement à celles du caoutchouc et présentent comme celles-ci des écarts à la loi de Hagen-Poiseuille.

En polymérisant l'acétate vinylique on obtient des polyvinylacétates qui ont les caractères des acétates de cellulose. La polymérisation se passe ici de façon que des molécules simples s'accolent à une molécule excitée jusqu'à obtention d'une longue chaîne. C'est sur ces produits simples que la structure moléculaire en forme de chaînes a été prouvée par des réactions chimiques (7).

En variant les conditions de polymérisation on obtient de pareilles chaînes de différentes longueurs, c'est-à-dire de molécules filiformes de grandeurs variées. En polymérisant lentement à température basse on forme des molécules extrêmement grandes. De cette manière on a préparé chez les polystyrolènes des molécules filiformes qui contiennent 2000-3000 molécules élémentaires liées par des covalences normales. Si la polymérisation se passe plus vite, ces chaînes deviennent plus courtes et la polymérisation à température élevée fournit des molécules petites.

Pour cette raison on obtient des polystyrolènes à poids moléculaire faible en polymérisant très vite à l'aide de catalyseurs tels que le chlorure stannique. Il est donc possible, en faisant varier les conditions de la polymérisation, de préparer des produits de degrés de polymérisation très différents, dont les molécules se différencient par leur longueur, tout en ayant la même constitution. De pareilles molécules, identiques par la structure, mais différentes par le poids moléculaire sont désignées comme *polymères homologues* (8). On peut comparer des séries de ces produits aux séries homologues des paraffines.

On a préparé de cette manière un assez grand nombre de séries pareilles non seulement à celles des polystyrolènes (9) mais aussi à celles des polymères de l'acétate vinylique (10), et de l'oxyde d'éthylène (11), des polyoxyméthylènes (12), des polyindènes (13), etc. On peut aussi obtenir des séries polymères-homologues de la cellu-

(7) H. Staudinger et V. Wiedersheim, *Ber.*, 1929, t. **62**, p. 2406.

(8) H. Staudinger, *Z. angew. Chem.*, 1929, t. **42**, p. 71.

(9) H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, H. Signer, S. Wehrli, « Sur le polystyrolène, modèle de caoutchouc », *Ber.*, 1929, p. 241.

(10) H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *Ber.*, 1927, t. **60**, p. 1782.

(11) H. Staudinger et H. Schweitzer, *Ber.*, 1929, t. **62**, p. 2395.

(12) H. Staudinger et M. Lüthy, *Helv. chim. Acta*, 1925, t. **8**, p. 41; puis *Liebigs Ann.*, 1929, t. 474, p. 145.

(13) H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, *Helv. chim. Acta*, 1929, t. **12**, p. 934.

lose (14) et du caoutchouc (15) par dégradation progressive de leurs molécules, en les dissociant en molécules petites dans diverses conditions, telles que l'action de la chaleur ou des oxydants.

Dans tous ces cas il ne faut pas oublier que la synthèse des polymères supérieurs ou la dégradation des produits naturels conduit non pas à des composés bien définis, mais à des mélanges de polymères homologues que l'on peut séparer à l'aide des différences de solubilité. Il est impossible avec ces produits d'obtenir un composé parfaitement défini, c'est-à-dire une substance dont toutes les molécules aient la même structure et renferment le même nombre d'atomes. En effet, si l'on choisit les conditions de polymérisation de façon à obtenir un produit de polymérisation 100, par exemple, on obtient en même temps respectivement des produits de degré 101, 102, 99, 98, etc., car leurs conditions de formation sont très voisines. Ainsi les produits polymérisés sont comparables aux paraffines à poids moléculaire élevé qui représentent eux aussi des mélanges de paraffines voisines. Dans le cas des mélanges de ce genre on ne peut parler que d'un poids moléculaire moyen (16). Ce dernier fait est important pour la connaissance des polymères homologues.

On a cru longtemps que les produits naturels sont constitués de manière que de petites molécules non saturées forment des micelles en s'associant ou s'agrégeant et que les différences observées dans les solutions colloïdales sont causées par des différences dans l'association des micelles (17). On connaissait, par exemple, des solutions de viscosités très différentes de caoutchouc et d'acétates de cellulose, qu'on expliquait par des différences de grandeur des micelles et non par des grandeurs moléculaires différentes. L'investigation des composés synthétiques à poids moléculaire élevé a démontré qu'il existe un grand nombre de produits de structures semblables et que leurs propriétés colloïdales sont causées par la grosseur de leurs molécules. Des polystyrolènes dont les molécules sont formées par la liaison de 10 molécules de styrolène se comportent encore comme les produits à poids moléculaire faible. Si 50 ou 100 molécules élémentaires se sont réunies dans une chaîne, on a déjà des molécules filiformes d'une longueur considérable. Or, les solutions de ces molécules sont encore peu visqueuses et les propriétés colloïdales de ces produits ne sont pas encore très remarquables, ils obéissent, par exemple, à la loi de Hagen-Poiseuille. On les a désignés comme *semi-colloïdes* (16). Si au contraire 1000 ou 2000 molécules élémentaires sont liées en chaînes par des covalences normales, on obtient des molécules dont la forme se différencie fortement de celle des molécules ordinaires; *ce sont les eucolloïdes*. Dans une seule dimension, leur longueur, elles atteignent la grandeur des particules colloïdales, tandis

(14) H. Staudinger et O. Schweitzer, *Ber.*, 1930, t. **63**, p. 3132. — H. Staudinger et H. Freudenberger, *Ber.*, 1930, t. **63**, p. 2331.

(15) H. Staudinger et H. F. Bondy, *Liebigs Ann.*, 1929, t. **466**, p. 1.

(16) H. Staudinger, *Ber.*, 1926, t. **59**, p. 3019.

(17) Voir P. Karrer, *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig, 1925. — K. H. Meyer, *Z. angew. Chem.*, 1928, t. **41**, p. 935.

que dans les deux autres dimensions elles ont la grandeur des molécules ordinaires. Elles sont environ 1000 fois plus longues que larges. Leur longueur peut atteindre 500 μμ ou 1 μ; le diamètre moléculaire reste, par contre, compris entre 3 et 10 Å. Pour cette raison elles restent invisibles à l'ultramicroscope quoique leur longueur atteigne les longueurs d'ondes de la lumière visible. Le principe de structure de ces plus grandes molécules, *les macromolécules* (18), est le même que celui des molécules ordinaires. Les macromolécules sont les derniers termes des séries de polymères homologues, dont toutes les molécules présentent le même type de structure et ne diffèrent que par la longueur de la chaîne. Ces macromolécules se rattachent donc d'une façon continue aux plus petites molécules possédant les propriétés des composés organiques simples.

Preuves de la structure des colloïdes moléculaires.

La structure des substances possédant un degré moyen de polymérisation égal à 100 peut être étudiée à l'aide des méthodes usuelles de la Chimie organique. On peut déterminer ici le poids moléculaire et les liaisons entre les molécules fondamentales. La connaissance de la structure des semicolloïdes, des termes inférieurs des séries homologues de polymères permet de pénétrer dans la constitution des produits à poids moléculaire élevé, des eu-colloïdes. Ceux-là, les termes les plus élevés de ces séries ne peuvent avoir une constitution essentiellement différente, car leurs propriétés varient d'une façon tout à fait continue lorsqu'on passe progressivement des produits à poids moléculaire peu élevé aux produits à grosses molécules.

Pour déterminer le poids moléculaire de ces derniers on se sert de la méthode suivante. Chez les semicolloïdes, chez lesquels le poids moléculaire peut être mesuré d'après les méthodes usuelles, il existe des relations entre la grosseur de leurs molécules et certaines propriétés physiques, comme la solubilité et la viscosité des solutions, le gonflement et la solidité des produits solides. Or, des rapports très simples se trouvent surtout entre la grandeur des molécules et la viscosité de leurs solutions. En étudiant cette relation, il ne faut pas considérer les viscosités absolues d'une solution, non plus que la viscosité relative, comme on l'a fait souvent, mais il faut comparer les *viscosités spécifiques* (19) des solutions, c'est-à-dire l'augmentation du coefficient de viscosité produite dans un solvant donné par la substanse dissoute :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = K \frac{N.\varphi}{V}$$

d'après la formule d'Einstein, où K est une constante, N le nombre des particules en suspension dans le volume V, φ le volume propre

(18) H. Staudinger et I. Fritschi, *Helv. chim. Acta*, 1922, t. 5, p. 785.

(19) H. Staudinger et W. Heuer, *Ber.*, 1930, t. 63, p. 222. — H. Staudinger, *Koll. Z.*, 1930, t. 51, p. 71.

des particules. On compare les viscosités spécifiques de 2 solutions de concentrations identiques, en dissolvant par litre respectivement, une molécule fondamentale, une fraction ou un multiple de molécule-gramme. Par exemple on dissout par litre chez les polystyrolènes, polymères homologues, 106 gr. ou des fractions de cette quantité. De pareilles solutions seront désignées dans la suite comme molaires ; elles ont la même concentration pour les divers termes d'une même série de polymères homologues. Ensuite on mesure la viscosité des solutions très diluées, car ici les molécules peuvent se mouvoir librement.

On trouve de cette manière que la viscosité spécifique de solutions également concentrées des polystyrolènes n'est pas la même, mais varie très fortement avec leur poids moléculaire. Dans de pareilles solutions le nombre des molécules dissoutes diminue proportionnellement à l'augmentation du poids moléculaire, mais le petit nombre de grosses molécules produit une augmentation beaucoup plus grande de la viscosité qu'un grand nombre de petites molécules. Pour les produits semi-colloïdaux de poids moléculaire connu, on est arrivé à la relation simple suivante (20) :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m . M$$

où K_m est une constante caractéristique pour une série homologue de polymères et un solvant déterminé, M le poids moléculaire. Comme cette équation s'applique spécialement aux molécules filiformes, on peut l'utiliser pour déterminer les poids moléculaires inconnus des substances à poids moléculaire élevé, à condition de connaître les séries correspondantes de polymères homologues et d'avoir établi au préalable la constante K_m, en se servant des termes inférieurs. De cette façon on a déterminé le poids moléculaire des polystyrolènes fortement polymérisés, dont les macromolécules renferment 1000 ou 3000 molécules fondamentales liées en chaîne.

Il est particulièrement important de souligner que pour les colloïdes moléculaires, la grandeur $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ne dépend pas de la température. En d'autres termes, le volume propre φ des particules en solution est indépendant, entre de larges limites, de la concentration et de la température. Cette constance de φ prouve que les particules colloïdales primaires sont des molécules, car, dans le cas d'une structure micellaire, φ devrait varier avec la concentration et surtout avec la température, les micelles n'étant maintenues que par des forces relativement faibles. Ainsi, par exemple, les valeurs de φ des solutions de savons sont très différentes suivant qu'on élève ou abaisse la température ou la concentration.

La preuve que les particules colloïdales s'identifient aux macromolécules a pu être fournie tout d'abord dans le cas des polystyrolènes, les macromolécules de ces substances représentant des chaînes saturées paraffiniques et particulièrement stables.

(20) H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber.*, 1930, t. 63, p. 222.

L'investigation du caoutchouc en solution est plus difficile que celle du polystyrolène, car le caoutchouc dissous dans le benzène ou la tétraline se décompose facilement au contact de l'oxygène atmosphérique (21). Les mesures de la viscosité doivent être conduites pour cette raison à l'abri complet de l'oxygène. En considérant ces faits, on a trouvé aussi pour le caoutchouc un degré moyen de polymérisation de 1000 à 3000 correspondant à des poids moléculaires allant de 100000 à 200000 (voir tableau II).

TABLEAU II (22).

Substance	Molarité de la solution	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot K_m$ ($K_m = 2{,}0.10^{-4}$)	Degré de polymérisation
Caoutchouc Hevea brasiliensis..............	0,0125	0,68	54,9	180 000	2500
Caoutchouc purifié, d'après Pummerer :					
Difficilement soluble....	0,025	0,543	21,8	73 000	1000
Facilement soluble	0,025	0,389	15,5	52 000	750
Balata..................	0,025	0,386	15,4	51 000	750
Caoutchouc malaxé.....	0,025	0,19	7,6	25 000	400

La détermination du poids moléculaire de la cellulose dissoute dans le réactif de Schweizer est encore plus compliquée car ici c'est un colloïde moléculaire hétéropolaire. Mais après avoir étudié les sels de l'acide acrylique, on a surmonté ces difficultés et on a trouvé un poids moléculaire de la cellulose en solution de même grandeur moyenne que chez les autres colloïdes moléculaires; la molécule de la cellulose renferme au moins 1000 molécules fondamentales liées en chaîne (voir tableau III).

Colloïdes moléculaires en solution (23).

Après avoir déterminé de cette façon la grandeur moyenne du poids moléculaire des polymères supérieurs, on peut expliquer la viscosité extraordinaire de leurs solutions colloïdales. Autrefois on admettait que ces solutions contiennent des micelles fortement solvatées. Mais les investigations faites sur ces solutions ont démontré que diverses substances fortement polymérisées se dissolvent sous forme de molécules et que celles-ci sont elles-mêmes les particules colloïdales primaires. La viscosité très haute de ces solutions

(21) H. STAUDINGER et E. O. LEUPOLD, *Ber.*, 1930, t. 63, p. 730.
(22) Cf. H. STAUDINGER, *Kautschukzeitschrift*, n° 7, 1930, p. 155.
(23) Voir H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 1930, t. 51, p. 71; *Koll. Z.*, 1930, t. 53, p. 19; *Ber.*, 1930, t. 63, p. 921; *Z. physik. Chem.*, 1931, t. 153 A, p. 391.

TABLEAU III (24).

Poids moléculaires de diverses préparations de cellulose.

Substance	η_{sp} (1/200 mol.) I	η_{sp} (1/200 mol.) II	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ I	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ II	P. M. $M = \frac{\eta_{sp}}{c.K_m}$	Degré de polymérisation
Coton purifié	0,66	0,56	112	112	190 000	1200
Coton mercerisé (1 h. et demie à 0° dans NaOH à 12 p. 100).	0,41	0,41	82	82	110 000	850
Coton mercerisé (1 demi-heure à 0° dans NaOH à 12 p. 100).	0,41	0,37	82	74	135 000	850
Cellulose au sulfite (Wuppermann)	0,28	0,23	56	46	80 000	500
Cellulose au sulfite (Neustadt).	0,185	0,195	37	39	65 000	400
Cellulose Bemberg (Solution pour la filière)	0,16	0,13	32	26	50 000	200
Soie Bemberg V (résistance 120/24, desséchée 141)	0,11	0,085	22	17	35 000	200
Soie Bemberg ED (résistance 120/100, desséchée 107)	0,11	—	22	—	35 000	200

s'explique simplement par les rapports trouvés entre la viscosité et la grandeur des molécules.

Pour les suspensoïdes, par exemple chez la gomme-gutte, M. Bancelin (25) a démontré que la viscosité des solutions est indépendante du degré de dispersion c'est-à-dire la même pour des solutions de même concentration, que celles-ci contiennent un petit nombre de grosses particules ou un grand nombre de petites.

Dans ce cas la formule suivante est valable :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K . \Phi$$

où Φ est le volume entier des particules en suspension. Comme il a été indiqué plus haut, cette relation n'est pas valable pour les molécules filiformes : la viscosité spécifique des solutions de même concentration croît proportionnellement au poids moléculaire, c'est-à-dire à la longueur de la chaîne. Cela montre qu'une molécule filiforme occupe en solution un volume plus grand que son volume propre. Ce volume supérieur a été désigné sous le nom de *sphère d'action* ou *domaine d'action*. Les mesures de viscosité

(24) Cf. H. STAUDINGER et O. SCHWEITZER, *Ber.*, 1930, t. 63, p. 3146.
(25) J. BANCELIN, *C. R.*, 1911, t. 152, p. 1382.

indiquent que ce domaine d'action des molécules filiformes croît proportionnellement au carré de la longueur des molécules. Cette sphère d'action contient la somme de tous les mouvements et oscillations des longues molécules en solution.

Il est évident qu'une molécule longue produit des oscillations plus grandes qu'une molécule petite. D'après les données expérimentales, leurs domaines d'action W*i* se comportent comme les carrés des longueurs des chaînes, c'est-à-dire comme leurs poids moléculaires.

On a donc :

$$\frac{Wi_1}{Wi_2} = \frac{M_1^2}{M_2^2}$$

En comparant des solutions de mêmes concentrations des différents termes d'une série homologue de polymères on trouve que le nombre des molécules diminue proportionnellement au poids moléculaire, mais le domaine d'action augmente proportionnellement au carré de la longueur de la chaîne. Le petit nombre de longues molécules exige donc plus d'espace que le grand nombre de petites molécules. Pour les molécules filiformes très longues, il résulte donc bientôt un état de dissolution où le domaine d'action global des molécules est plus grand que le volume disponible de la solution. Les molécules sont bien dissoutes, mais ne peuvent plus se mouvoir librement. Cet empêchement des molécules cause la viscosité très grande de la solution. Un pareil état de solution où le domaine d'action global des molécules est plus grand que le volume disponible de la solution est appelé *solution-gel*, car c'est un état intermédiaire entre les gels et les solutions véritables, *solutions-sols*, dans lesquelles les molécules peuvent se mouvoir librement. Ces dernières solutions se rattachent à leur tour, par des termes de transition, aux solutions normales des substances à petites molécules. La solution-gel est donc un état de dissolution très particulier, que l'on ne rencontre pas chez les produits à faible poids moléculaire, car pour ces derniers le domaine d'action d'une molécule est environ le même que son volume propre : la molécule a à peu près la même grandeur dans toutes les directions, tandis que les molécules des colloïdes moléculaires ont un aspect filiforme particulièrement prononcé, leur longueur étant environ 1000 fois plus grande que leur largeur.

Il est intéressant de suivre sur des exemples importants, comme le caoutchouc (voir tabl. IV) et la cellulose (voir tabl. V), comment varie le domaine d'action global des molécules avec le degré de polymérisation et avec la concentration. On voit que ce domaine devient, déjà en faible concentration, plus grand que le volume disponible de la solution. On peut calculer dans une série de polymères homologues, pour divers termes de degrés de polymérisation différents, les concentrations pour lesquelles le domaine d'action global de la substance dissoute devient égal au volume disponible de la solution. Cette concentration est désignée sous le nom de *concentration limite.* Les solutions à 4-5 pour 100 de caoutchouc dans le benzène et de cellulose dans le réactif de Schweizer, que

Substance	P. M. moyen	Degré de polymérisation moyen	Nombre de molécules dans 1 cm³ de solution 0,1 mol.	Domaine d'action			Concentration limite. Passage de la solution vraie à la solution-gel pour concentr.	
				d'une molécule en Å³ (26)	de toutes les mol. dans 1 cm³ de solution 0,1 mol. en Å³	0/0 du volume total	en molarité	en 0/0
Caoutchouc purifié :								
Polyprène à P. M. élevé	68000	1000	6.10^{16}	4.10^{7}	$2,4.10^{24}$	240	0,014	0,27
Caoutchouc dégradé :								
Polyprène semi-colloïdal	6800	100	6.10^{17}	4.10^{5}	$2,4.10^{23}$	24	0,14	2,7
Polyprène à petites molécules	680	10	6.10^{18}	4.10^{3}	$2,4.10^{22}$	2,4	1,4	27

(26) Longueur du radical d'isoprène : 4,2 Å ; diamètre : 3 Å. Ces valeurs diffèrent un peu de celles publiées dans le premier tableau (*Ber.*, 1930, t. **63**, p. 931)). On avait admis que la molécule de caoutchouc était formée par une double chaîne. Mais cela n'est pas exact, car le caoutchouc soluble se forme par décomposition du caoutchouc insoluble, et cela aboutit à des molécules simples.

TABLEAU V. — *Celluloses.*

Substance	P. M. moyen	Degré de polymérisation moyen	Nombre de molécules dans 1 cm³ de solution 0,1 mol.	Domaine d'action			Concentration limite. Passage de la sol. vraie à la solution-gel pour concentr.	
				d'une molécule en Å³ (27)	de toutes les mol. dans 1 cm³ de solution 0,1 mol. en Å³	0/0 du volume total	en molarité	en 0/0
Cellulose du coton	162000	1000	6.10^{16}	$1,6.10^{8}$	$9,6.10^{24}$	960	0,01	0,16
Cellulose mercerisée	81000	500	$1,2.10^{17}$	4.10^{7}	$4,8.40^{24}$	480	0,02	0,32
Cellulose dégradée	16200	100	6.10^{17}	$1,6.10^{6}$	$9,6.10^{23}$	96	0,01	1,6
Cellodextrine supérieure	8100	50	$1,2.10^{18}$	$4,0.10^{5}$	$4,8\ 10^{23}$	48	0,02	3,2
Cellodextrine inférieure	1620	10	6.10^{18}	$1,6.10^{4}$	$9,6.10^{22}$	9,6	1,0	16

(27) Longueur du radical de glucose : 5,2 Å ; diamètre : 7,5 Å, d'après SPONSLER et DORE. Dans les calculs, on n'a pas tenu compte du fait que la dissolution de la cellulose dans le réactif de Schweizer est accompagnée de la formation d'un sel complexe de cuivre. Le domaine d'action des molécules est donc encore plus grand que dans le tableau.

l'on utilise généralement, sont des solutions-gels, dont la viscosité est très élevée. Aussi les écarts de la loi de Hagen-Poiseuille dont on s'est beaucoup occupé, n'apparaissent que dans le domaine des solutions-gels. La viscosité de ces solutions diminue pendant l'écoulement sous pression, parce que les molécules se disposent parallèlement et par là se gênent moins.

Enfin les phénomènes de gonflement peuvent être expliqués simplement. Dans le cas des produits semi-colloïdaux, les molécules relativement petites passent rapidement en solution, avant que le solvant ait pu pénétrer à l'intérieur de la substance. Dans le cas des eucolloïdes, les macromolécules ne passent que lentement en solution de sorte que le solvant peut s'introduire entre les longues molécules avant la dissolution complète de la couche périphérique, produisant ainsi le gonflement du produit.

La sensibilité des macromolécules comparativement à celle des petites molécules de même structure est très grande. A l'action des réactifs chimiques et aussi à l'action de la chaleur elles se dissocient en molécules plus courtes. Ces réactions de fragmentation sont décelées par des variations de viscosité, et c'est pour cette raison que la viscosimétrie constitue le moyen le plus simple pour mettre en évidence les transformations des macromolécules.

De cette manière on a pu rendre compréhensible les transformations des produits à poids moléculaire élevé — que l'on voulait autrefois expliquer par des phénomènes colloïdaux, — par formation et dégradation des micelles, etc. Il existe, en effet, des colloïdes dont les particules colloïdales sont monomoléculaires.

En ce qui concerne la constitution des particules colloïdales des albumines, il faut, avant de se prononcer, attendre une étude expérimentale plus précise. C'est dans ce domaine tout particulièrement que l'on doit se métier des généralisations. Eu effet, l'exemple des protéines, choisi par M. Lumière et M. Kruyt, n'est pas favorable pour une investigation sur les colloïdes moléculaires.

Classification des colloïdes (28).

D'après ces investigations on arrive à la classification suivante des colloïdes :

1. *Suspensoïdes et émulsoïdes.*

C'est surtout Wo. Ostwald qui a trouvé que toute substance peut être amenée à la dispersion colloïdale dans un milieu approprié. L'examen ultramicroscopique permet de déterminer ici le nombre et la grosseur des particules. Si l'on disperse des substances solides dans un liquide il en résulte une suspension. Des liquides dispersés dans un liquide fournissent des émulsions, comme c'est le cas, par exemple, pour le latex. La viscosité des suspensions et des émulsions est faible, car leurs particules sont globulaires. Pour cette raison leur domaine d'action ne dépasse pas

(28) Voir H. Staudinger, *Ber.*, 1929, t. **62**, p. 2893 ; *Koll. Z.*, 1930, t. **53**, p. 19.

leur volume et la loi d'Einstein est valable pour ces produits :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot \Phi$$

Le degré de dispersion n'influe pas sur la viscosité.

2. *Colloïdes d'association ou micellaires.*

Pour ces colloïdes, les particules se forment par association de petites molécules. Des colloïdes de ce genre ne peuvent se former qu'à partir de substances organiques de caractère hétéropolaire. Les micelles portent donc toujours une charge électrique. Leur grosseur est fortement modifiée sous l'influence de certains réactifs ou de la température, ce qui est démontré par l'inconstance de la viscosité.

3. *Colloïdes moléculaires.*

Ici, dans les solutions diluées, les particules colloïdales primaires sont des macromolécules. Grâce à leur aspect filiforme, leurs solutions ont des propriétés singulières : en concentration élevée elles fournissent des solutions-gels qui sont très visqueuses et n'obéissent pas à la loi de Hagen-Poiseuille.

Ce domaine de molécules de dimensions encore insoupçonnées a été ignoré jusqu'ici.

L'investigation des colloïdes moléculaires et de la structure compliquée des macromolécules est très importante, car les réactions dans la nature organique vivante sont des réactions des macromolécules.

Ici, la chimie organique et la chimie colloïdale doivent travailler ensemble, pour éclaircir la nature de ces substances.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 15 MAI 1931.

Présidence de M. LOCQUIN, *président.*

Sur les cupriammines.

MM. AUMÉRAS et TAMISIER exposent le résultat de leurs recherches qui ont porté sur les sels complexes de cupritétraméthylammine et de cupritétranicotine. Par utilisation de la méthode spectrophotométrique, les auteurs ont montré que ces deux complexes ont une composition correspondant à 4 molécules de base pour 1 atome de cuivre. Ces conclusions sont surtout importantes pour la nicotine, car elles montrent que seul l'azote du noyau pyridique réagit, l'azote du noyau pentagonal étant inactif vis-à-vis du sel cuivrique. Les constantes d'équilibre qui mesurent les stabilités de ces combinaisons d'additions, sont respectivement : $1{,}6.10^{-8}$ et $2{,}2.10^{-3}$.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par P. Job pour l'ammoniac et l'éthylène-diamine montre que les bases azotées s'unissent aux sels cuivriques pour donner des complexes dont la stabilité diminue quand la substitution et le poids moléculaire de la base utilisée augmentent.

Sur les argentiammines.

MM. AUMÉRAS et TAMISIER ont étudié certains complexes argentiques. Leurs déterminations ont porté sur les combinaisons obtenues par action du chlorure d'argent sur les solutions aqueuses de méthylamine et de propylamine (pour la série saturée) ou d'allylamine (pour la série éthylénique). De la solubilité du chlorure d'argent dans chacun de ces systèmes chimiques, on déduit la constante d'équilibre. Pour les trois cas étudiés ces constantes sont respectivement : $9{,}19.10^{-8}$; $2{,}05.10^{-8}$ et $6{,}8.10^{-8}$. Les combinaisons formées renferment toujours 2 molécules d'amine pour 1 atome d'argent.

En comparant ces résultats avec ceux trouvés par d'autres auteurs, on peut conclure avec P. Job que les amines primaires saturées de la série aliphatique donnent avec l'argent des complexes qui ont tous sensiblement la même stabilité. La méthylamine fait exception. Ces conclusions sont à rapprocher des observations identiques formulées par Euler à propos des hydroxydes argentiques correspondants. Enfin, en comparant les constantes d'équi-

libres des complexes formés par la propylamine et l'allylamine, on constate que la présence de la double liaison abaisse la stabilité.

Sur des dérivés acétyléniques.

MM. Grignard et Tchao Yinlai ont préparé, à partir des alcools primaires α-acétyléniques, quelques éthers bromhydriques, $R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^2Br$: 1° bromure d'amylpropargyle, $Eb_{15} = 92°\text{-}93°$; $n_D^{16} = 1{,}4927$; $d_4^{17} = 1{,}208$; 2° bromure d'hexylpropargyle, $Eb_{15} = 112°\text{-}113°$; 3° bromure de phénylpropargyle, $Eb_{18} = 133°\text{-}134°$; $n_D^{19} = 1{,}625$; $d_4^{18} = 1{,}409$; 4° bromure de nonylpropargyle : composé solide. Tous ces bromures fixent deux atomes de Br et donnent avec Cl^2Hg un précipité blanc caractéristique. Les magnésiens, qu'ils donnent directement avec le magnésium, réagissent immédiatement sur le bromure non entré en réaction, pour engendrer les hydrocarbures γ-diacétyléniques. Les auteurs ont ainsi préparé les deux hydrocarbures suivants : 1° le diheptinyléthane, $Eb_{15} = 155°\text{-}156°$; $n_D^{15} = 1{,}4693$; $d_0^{18} = 0{,}886$; 2° le dioctinyléthane, $Eb_8 = 167°\text{-}168°$; $n_D^{19} = 1{,}4698$; $d_0^{18} = 0{,}840$.

Les éthers bromhydriques réagissent facilement avec C^2H^5MgBr ; les auteurs ont obtenu, ainsi, l'amylpropylacétylène : $Eb_{14} = 67°\text{-}68°$; $n_D^{17} = 1{,}4471$; $d_4^{17} = 0{,}785$. Avec le sodium, ils donnent la réaction normale de Wurtz et ils conduisent aux hydrocarbures γ-diacétyléniques.

Les auteurs étudient actuellement l'action d'un organo-magnésien acétylénique sur ces éthers bromhydriques, dans l'intention d'obtenir des hydrocarbures β-diacétyléniques.

Sur le mécanisme d'attaque primaire des hexoses dans la fermentation lactique.

M. Cl. Fromageot, au nom de M. Roux et au sien, après avoir rappelé que, pour subir les réactions de dégradation qui constituent les diverses fermentations, les hexoses doivent se trouver sous une forme différente de celle sous laquelle ils existent normalement en solution aqueuse, étudie : 1° la cinétique de la fermentation du glucose par Bacillus bulgaricus et la cinétique de la fermentation du mannose dans les mêmes conditions ; 2° l'influence de l'état physiologique des bactéries sur ces réactions ; 3° le rôle éventuel des phosphates. Parmi les résultats obtenus, c'est ce rôle des phosphates qui est le plus intéressant : en effet, l'addition de phosphate disodique, d'effet nul quand les bactéries sont en bonne forme, présente un effet qui s'accuse au fur et à mesure que l'activité des bactéries s'affaiblit. On peut ainsi remplacer l'un des systèmes fermentaires défaillant par des phosphates. Cette action des phosphates est proportionnelle à leur concentration, et ne semble pas accompagnée d'une phosphoryiation évidente. Il y a donc ici une nouvelle action des phosphates sur une fermentation par des organismes vivants.

Un mémoire paraîtra prochainement sur la question.

Sur la chaleur de combustion du méthylglyoxal.

M. Cl. Fromageot, au nom de M. Emami et au sien, expose tout d'abord l'intérêt qu'il y a, particulièrement pour les biochimistes, à connaître la chaleur de combustion du méthylglyoxal. Puis il indique la méthode suivie pour mesurer cette valeur. Les auteurs se sont adressés au cycle de réactions suivant :



$$2C^6H^3(NO^2)^2NH.NH^2 + CH^3COCHO = CH^3.C[C^6H^3(NO^2)^2NH.N].CH[C^6H^3(NO^2)^2\text{-}NH\text{-}N] + 2H^2O + Q \text{ cal.}$$

Tenant compte des chaleurs de solution des différents termes et des corrections diverses, ils ont trouvé, pour la chaleur de combustion du méthylglyoxal dissous, la valeur *approximative* de 325 Cal.

Il est intéressant de remarquer que ce chiffre se place entre la chaleur de combustion du glucose (336) et celle de l'acide lactique (321), ce qui correspond bien au fait que le méthylglyoxal est une substance intermédiaire entre ces deux corps.

Sur le microdosage du carbone.

M. Albert Morel fait une causerie sur les avantages du microdosage du carbone dans les matières organiques par le procédé Nicloux-Boivin (M. Nicloux, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1927, t. **9**, p. 639; M. Nicloux, *C. R. Soc. biol.*, 1929, t. **102**, p. 693 et 697; M. Boivin, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1929, t. **11**, décembre).

Il signale que pour se faire une idée des possibilités d'exécution de cette méthode de dosage — qui arrive, dans tous les cas énumérés dans la publication de Boivin, à donner des résultats très satisfaisants, avec une durée d'opération, qui, y compris le temps de la micropesée, ne dépasse pas 1 heure un quart — il a effectué avec M. Dorche une quarantaine de dosages de carbone, qui ont porté sur diverses substances, depuis les glucides jusqu'aux noyaux iso- et hétéro-cycliques, substitués ou non. Parmi ces dosages vingt ont conduit à des résultats tout aussi approchés des chiffres théoriques qu'auraient pu l'être ceux d'analyses effectuées avec la grille à combustion. Les légères erreurs présentées par les autres ont pu être ramenées à des causes dont l'étude minutieuse a permis de les corriger dans les dosages suivants. Seuls les noyaux chloroquinoniques se sont montrés partiellement résistants à l'oxydation sulfo-argento-chromique.

Sur l'acide hypogéique.

M. P. Juillard a reconnu la présence constante de l'acide hypogéique dans les huiles d'olive, d'amandes douces, de noisette et de sésame.

SÉANCE DU 19 JUIN 1931.

Présidence de M. LOCQUIN, *Président.*

Sur l'existence de l'acide hypogéique dans certaines huiles.

M. JUILLARD précise les conditions dans lesquelles il a constaté l'existence de l'acide hypogéique dans les huiles d'olive, de noisette, de sésame, d'amandes et d'arachide. Ces huiles, où domine la trioléine accompagnée d'hypogéodioléine, sont démargarinées, par cristallisation, à 0°, suivie d'égouttage, puis solubilisées à l'état d'éthers sulfuriques au moyen de SO^4H^2 concentré (75 p. d'acide pour 275 p. d'huile). En soumettant ces éthers sulfuriques à une hydrolyse prolongée, à la température ordinaire, en solution très étendue (0,5 0/0), on obtient toujours, au bout d'une dizaine de jours au moins, un composé défini, bien cristallisé, très soluble dans l'alcool et l'éther, acétylable et présentant les caractéristiques : P. M. = 278; indice d'iode = 45,84; F. = 45°. Ce corps répond à l'association d'une molécule d'acide hypogéique avec une molécule d'acide oxystéarique : $C^{16}H^{30}O^2 . C^{18}H^{36}O^3$; et l'auteur propose de lui donner le nom d'*acide margaritique.*

La même hydrolyse sulfurique s'applique aux huiles siccatives (pavot, noix) riches en acide linoléique et donne des résultats différents : par cristallisation, il se dépose l'acide qui existait à l'état de glycéride (huile de pavot : 6,5 0/0 d'acide palmitique; huile de noix : 4,5 0/0 d'acide myristique). Ces rendements sont identiques à ceux fournit par le procédé faisant agir l'éther sur les sels de plomb.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin.*

Dérivés de la furfuracroléine.

M. R. MICHELET expose les résultats de ses recherches sur quelques aldéhydes odorants, susceptibles d'applications pratiques, dérivés de l'α-furfurylidène-éthanal (furfuracroléine) ; il rappelle les travaux antérieurs d'Ivanof (*Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. **35**, p. 1660) aboutissant à l'obtention des α-méthyl-, α-éthyl-, α-propyl- et α-amyl-furfuracroléines.

L'auteur a réalisé, avec des rendements satisfaisants, la préparation de composés analogues, par condensation du furfural avec des aldéhydes gras, en milieu hydro-alcoolique et en présence de solutions alcalines. Il se produit, en outre, une condensation de l'aldéhyde sur lui-même : par exemple, l'α-hexylfurfuracroléine est accompagné d'α-hexyldécylénal. Les produits secondaires ainsi formés sont difficiles à éliminer, surtout avec les termes dont le radical de substitution varie entre le groupe propyle et le groupe hexyle.

En plus des aldéhydes déjà signalés, l'auteur décrit quelques homologues qui ne semblent pas avoir été indiqués jusqu'à ce jour : l'α-isopropylfurfuracroléine, $Eb_{5,5} = 105°$, $d_{23} = 1,027$, liquide jaune, odeur de bois de cèdre et de trèfle; l'α-hexylfurfuracroléine,

$Eb_{7,5} = 141°$, $d_{18} = 0,987$, odeur herbeuse un peu ambrée ; l'α-heptylfurfuracroléine, $Eb_7 = 151°$, $d_{18} = 0,980$; l'α-octylfurfuracroléine, $Eb_7 = 161°,5$ $d_{21} = 0,963$; l'α-décylfurfuracroléine, $Eb_{6,5} = 180°$, $d_{18} = 0,960$, inodore; l'α-nonénylfurfuracroléine, $C^4H^3O\text{-}CH{=}C{<}^{CHO}_{(CH^2)^7CH=CH^2}$, $Eb_7 = 170°,5$, $d_{20} = 0,977$.

Tous ces produits se colorent rapidement à l'air; plusieurs d'entre eux, en particulier l'α-isopropyl et l'α-hexyl, semblent susceptibles d'applications pratiques.

Dosage des halogènes.

M. A. MOREL expose les perfectionnements qu'il a apportés, en collaboration avec P. DENOYEL et J. DORCHE, à la technique du microdosage des halogènes dans les substances organiques, par emploi combiné des réactifs de Baubigny et Chavanne, de Denigès et de l'appareil à microdosage du carbone de Nicloux, technique qu'il avait présentée avec P. DENOYEL à la Séance du 20 décembre 1929.

1° Pour le dosage de Cl et de Br, en substituant à l'appareil de Nicloux sous sa forme primitive celui que Boivin (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1929, t. **11**, p. 1310) a utilisé dans le laboratoire de Nicloux, on peut, grâce aux dimensions plus grandes de la boule d'absorption, qui constitue un réservoir de vide plus puissant, aspirer complètement ces halogènes produits par la minéralisation argento-chromo-sulfurique, sans être obligé de compléter le vide à la fin de l'opération.

2° Pour le dosage de l'iode, qui reste dans le réactif minéralisant à l'état d'iodate, il est bon après réduction par le sulfite de laver le précipité d'iodure d'argent non pas seulement avec une solution de nitrate d'ammonium mais avec cette solution additionnée de 1/10 de son volume d'acide nitrique, et tiède.

En utilisant ces perfectionnements, voici quelques résultats de dosages, chacun n'ayant pas exigé plus de 45 minutes :

Camphre monochloré, Cl 0/0, trouvé : 19,10; calculé : 19,3.

Tribromophénol, Br 0/0 trouvé : 72,39; calculé : 72,51.

Diiodoforme, I 0/0, trouvé : 95,90; calculé : 95,48.

Vioforme (sur une même prise de matière et avec une seule minéralisation), Cl 0/0, trouvé : 11,82; calculé : 11,47.

I 0/0, trouvé : 40,80; calculé : 41,64.

Comme il a été dit précédemment, tous les détails de cette technique, qui semble très avantageuse, paraîtront dans un mémoire inséré au *Bulletin*.

Action du bacille bulgare sur différents sucres.

MM. FROMAGEOT et ROUX, continuant leurs recherches sur l'activation des molécules des hexoses fermentescibles par certains micro-organismes, ont comparé, dans des conditions définies, le comportement de différents sucres lors de leur fermentation lactique par le Bac. bulgare. Les mesures sont faites suivant les

techniques décrites précédemment, toujours en miiieu légèrement alcalin ($p_H = 8,3$) limite de ce que peuvent supporter ces bactéries.

Dans ces conditions, il apparaît que d'après leur vitesse de fermentation, les hexoses étudiés se classent de la façon suivante :

Fructose > mannose > glucose.

Le galactose n'est que faiblement attaqué; le lactose se comporte à peu près comme le glucose. Tous ces sucres présentent une période d'induction. Celle du fructose est très courte.

Les auteurs discutent l'aspect des courbes représentant la cinétique des réactions, et montrent les conclusions théoriques que l'on peut tirer de ces expériences.

Un mémoire paraîtra ultérieurement.

Action de la pancréatine sur différents types de laine.

MM. Fromageot et Porcherel, continuant un travail antérieur de MM. Meunier et Chambard, ont étudié quelques points de la destruction da la laine par des solutions de pancréatine. En suivant la perte de poids de laines en contact avec de la pancréatine toujours fraîche de 24 heures, ils ont pu établir les courbes de perte de poids en fonction du temps et mettre ainsi en évidence des variations importantes dans la résistance de différents types de laine vis-à vis du ferment. Les courbes montrent que l'on arrive à un palier dont la valeur est par exemple :

55 0/0 pour la laine mérinos fine;
70 0/0 — — de Perse très grossière;
80 0/0 — — de Syrie, grossière.

Les auteurs se proposent de préciser la nature de ces variations qui coïncident avec des différences dans la structure des fibres en question.

Une note paraîtra ultérieurement.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 102. — La constitution des bleus de Prusse et de Turnbull; par Ed. JUSTIN-MUELLER.

(28.5.1931.)

Nous ne connaissons qu'une tentative de constitution de ces bleus, indiquée, entre autres, par Bernthsen (1). Elle est basée sur l'hypothèse de la présence de radicaux tricyaniques $(C^3N^3)_{III}$ dans les dérivés ferro- et ferricyanhydriques.

(1) *Organische Chemie*, Braunschweig (5), p. 267, 270.

Cette conception nous paraît très logique et nous l'avons également admise dans l'exposé qui va suivre.

En faisant réagir de l'acide oxalique sur du bleu de Prusse insoluble :

$$2[Fe^4_{III}(Fe_{II}Cy^6)^3] + 3C^2O^4H^2 \rightarrow 6[Fe_{II}=(Cy^3)\text{-}Fe_{III}=(Cy^3)H] + (C^2O^4)^3Fe^2_{III}$$

un Fe_{III} est détaché du complexe et il se forme du bleu soluble $H.Fe^2Cy^6$. D'autre part en faisant réagir un sel ferrique sur du bleu soluble, il se forme du bleu de Prusse insoluble :

$$6[Fe_{II}=(Cy^3)\text{-}Fe_{III}=(Cy^3)\text{-}H] + Cl^6Fe^2_{III} \rightarrow 2[Fe^4_{III}(Fe_{II}Cy^6)^3] + 6ClH$$

Ces réactions sont réversibles et démontrent qu'un des Fe_{III} du bleu de Prusse réagit plus facilement et qu'il doit conséquemment occuper une position à part.

En tenant compte de ce fait et en décomposant la formule globale du bleu de Prusse $Fe^{III}_4(Fe^{II}Cy^6)^3$, nous obtenons la représentation (I).

$\overset{II}{Fe}<^{(C^3N^3)}_{(C^3N^3)}>\overset{III}{Fe}$

$\overset{II}{Fe}<^{(C^3N^3)}_{(C^3N^3)}>Fe_{III}$ — $\overset{III}{Fe}$

$\overset{II}{Fe}<^{(C^3N^3)}_{(C^3N^3)}>\overset{III}{Fe}$

(I)

$(C^3N^3)\text{-}Fe_{II}\text{-}(C^3N^3)\text{-}Fe_{III}=(C^3N^3)$

$\overset{II}{Fe}$ $\overset{III}{Fe}$ $\overset{II}{Fe}$

$(C^3N^3)=Fe_{III}\text{-}(C^3N^3)=Fe_{III}\text{-}(C^3N^3)$

(II)

Cette formule répond à un ferro-ferricyanure relié par un Fe_{III} déplaçable, qui correspond à l'intervention de l'acide oxalique. Nous arrivons ainsi à la constitution (II) à chaîne fermée.

Avec le bleu de Turnbull $Fe^3_{II}(Fe_{III}Cy^6)^2$ la réaction qui se produit en faisant agir de l'acide oxalique n'est plus la même, ce n'est pas un F_{III} qui est éliminé, mais un Fe_{II} :

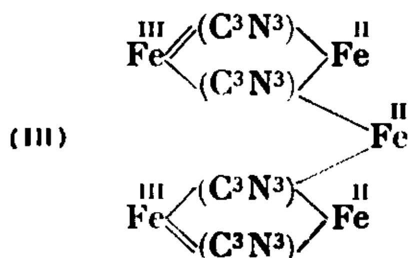
$$Fe^3_{II}(Fe_{III}Cy^6)^2 + C^2O^4H^2 \rightarrow 2[Fe_{II}=(Cy^3)\text{-}Fe_{III}=(Cy^3)\text{-}H] + C^2O^4Fe_{II}$$

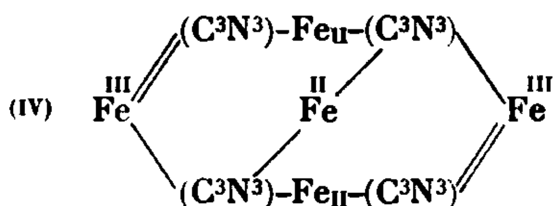
toutefois il se forme le même bleu soluble.

En faisant d'autre part réagir un sel ferreux sur le bleu soluble on régénère du bleu de Turnbull :

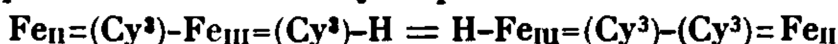
$$2[Fe_{II}=(Cy^3)\text{-}Fe_{III}=(Cy^3)\text{-}H] + Cl^2Fe \rightarrow Fe^3_{II}(Fe_{III}Cy^6)^2 + 2ClH$$

En décomposant la formule du bleu de Turnbull nous obtenons la constitution (III), c'est-à-dire un ferri-ferrocyanure relié par un Fe_{II}. La formule en chaîne fermée du bleu de Turnbull se présentera conséquemment comme il est indiqué en (IV).

(III) 

(IV) 

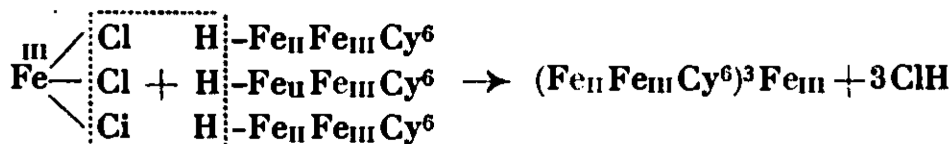
Dans le bleu soluble les deux atomes de fer sont symétriques par rapport aux radicaux tricyaniques :

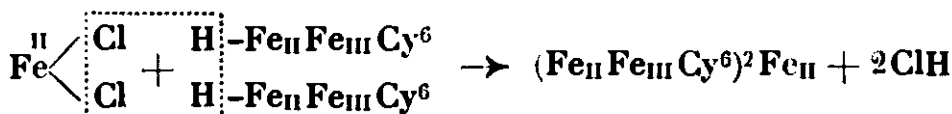


$$Fe_{II}=(Cy^3)-Fe_{III}=(Cy^3)-H = H-Fe_{III}=(Cy^3)-(Cy^3)=Fe_{II}$$

Il n'existe, par conséquent, qu'un seul bleu soluble et de ce fait nous pouvons, suivant que nous fassions réagir sur du bleu soluble un sel ferreux ou un sel ferrique obtenir, à volonté, soit du bleu de Turnbull, soit du bleu de Prusse.

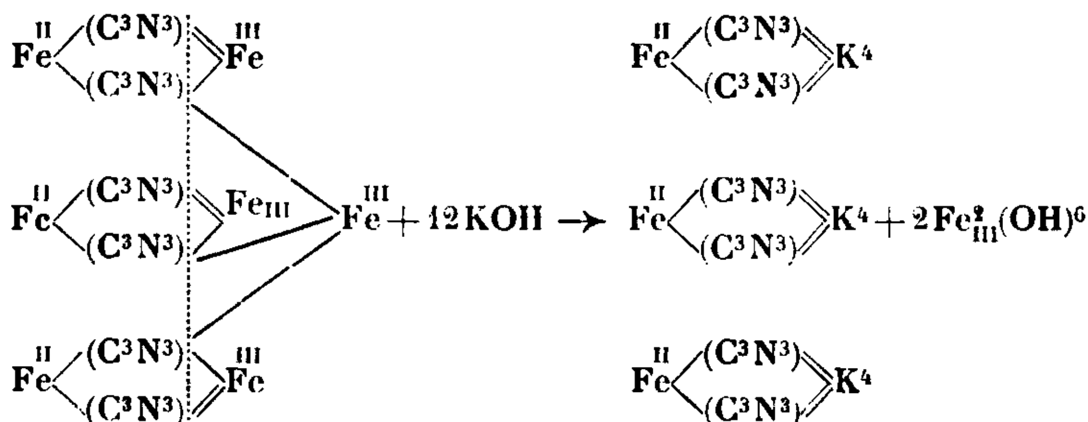
Nous désignerons le *bleu de Prusse* comme étant un *tri-ferroferricyanure ferrique* et le *bleu de Turnbull* comme étant un *bi-ferri-ferrocyanure ferreux*, ces bleus peuvent aussi être envisagés comme des dérivés de sels de fer dont les ions acides sont remplacés par des radicaux de bleu soluble :

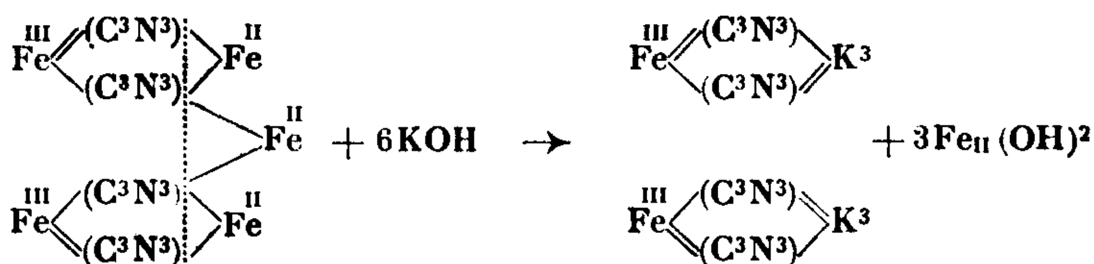




En considérant ces formules, on peut admettre que ces corps sont aussi bien des ferri-ferrocyanures que des ferro-ferricyanures ferriques ou ferreux. Toutefois, cette manière de voir ne correspond pas aux produits de décomposition des deux bleus par la potasse (ou la soude) caustique. Ces produits de décomposition ont été déterminés d'une part comme ferrocyanure et hydrate ferrique, d'autre part comme ferricyanure et hydrate ferreux, mais la particularité de chacune de ces réactions n'a pas été entrevue.

En partant des formules constitutives, indiquées plus haut, la particularité de chaque réaction nous apparaît dans toute sa clarté :

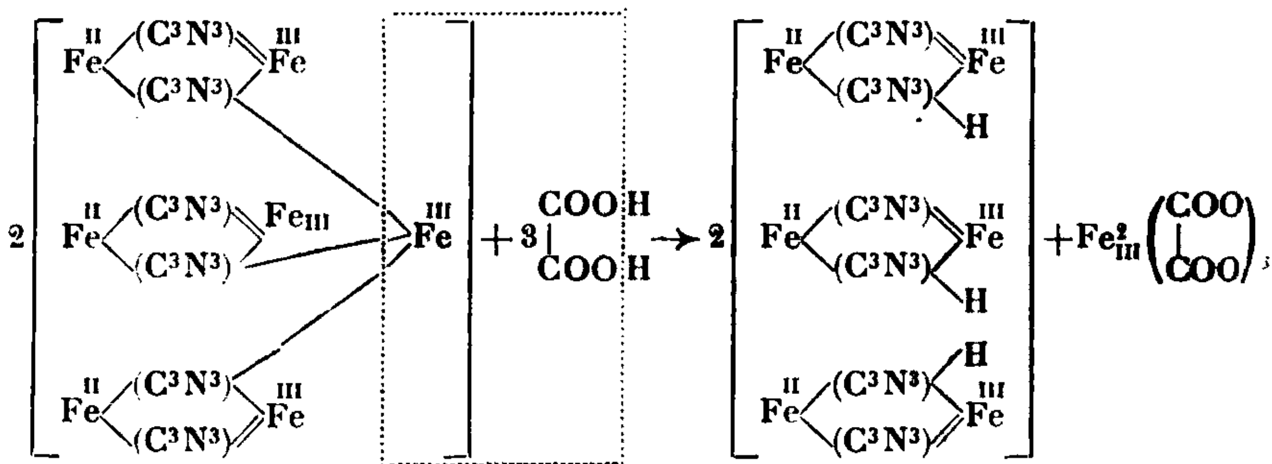


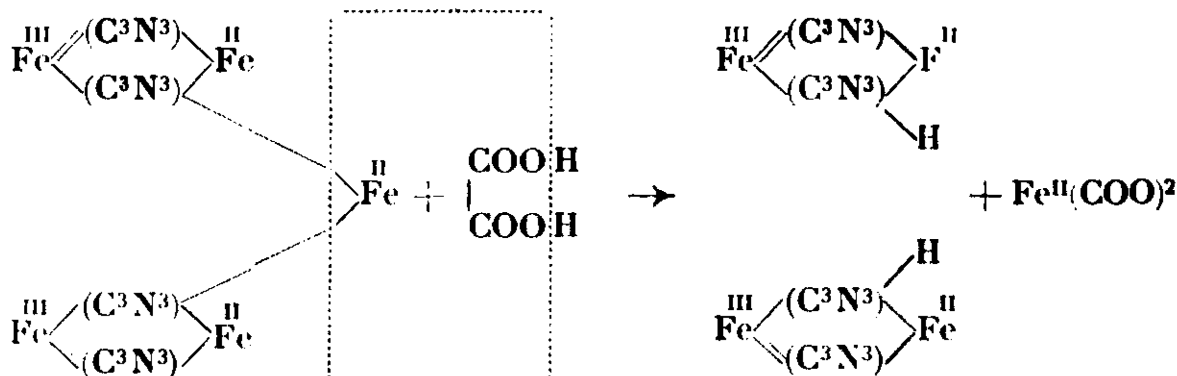


La scission de la molécule se fait, dans chaque cas, par le fer le plus labile, qui se trouve être le fer de liaison (ou nucléaire). Dans le premier cas (bleu de Prusse) c'est un Fe_{III}, celui-ci entraîne les trois autres Fe_{III} suivant le pointillé, et la molécule s'écroule. Dans le second cas (bleu de Turnbull) le même phénomène a lieu, mais, dans ce cas à partir du Fe_{II} de liaison. Comme terme de ces réactions nous retrouvons les produits de départ, prussiate jaune et hydrate (sel) ferrique pour le bleu de Prusse; prussiate rouge et hydrate (sel) ferreux pour le bleu de Turnbull.

Ces phénomènes de dislocation confirment la justesse des formules de constitution que j'ai établies et prouvent, d'autre part, que le bleu de Prusse est bien un tri-ferroferricyanure ferrique et que le bleu de Turnbull est un bi-ferriferrocyanure ferreux.

En examinant de plus près le rôle de l'ac. oxalique sur les deux bleus nous trouvons que la mobilité des fers de liaison, et par suite leur facilité de réaction est bien mise en lumière par l'action de cet acide :





Les fers de liaison, seuls, sont attaqués, et leurs positions spéciales sont nettement déterminées. Par l'acide oxalique les molécules sont également disloquées, mais moins profondément que par KOH, ce sont uniquement les liaisons au fer central qui sont disjointes.

Les groupements de dislocation $Fe_{II}=(Cy^6)\equiv Fe_{III}$ ou $Fe_{III}\equiv(Cy^6)=Fe_{II}$ possèdent encore le caractère fondamental des composés bleus et sont à considérer comme des ferro-ferri ou des ferri-ferrocyanures non saturés. Leurs valences libres se combinent avec les ions H libérés de l'acide oxalique en donnant naissance à du bleu soluble.

Résumé. — Dans le présent travail, j'ai montré :

1° Le rôle de la potasse (soude) caustique sur la décomposition des bleus de Prusse et de Turnbull ;

2° Le rôle de l'acide oxalique sur ces mêmes bleus et la formation d'un seul bleu soluble ;

3° La mobilité du fer de liaison ou central des bleus de Prusse et de Turnbull ;

4° La formule de constitution des bleus de Prusse et de Turnbull.

N° 103. — Des modifications chimiques de certaines substances calcaires conservées dans des meubles en bois par M. F. TABOURY.

(21.6.1931.)

On sait que beaucoup de minéraux subissent, dans le temps, sous l'action des nombreux agents atmosphériques des transformations diverses. En particulier l'oxygène et l'humidité ont un intérêt tout spécial au point de vue de la conservation d'échantillons : les *marcasites*, par exemple s'oxydent à l'air humide avec une telle facilité qu'il est presque impossible de garder intactes certaines d'entre elles plus particulièrement oxydables.

Mais il est existe dans l'atmosphère d'autres agents que l'on pourrait appeler *accidentels* susceptibles de provoquer des modifications chimiques de certains échantillons ou de certaines parties d'échantillons.

J'ai été amené à analyser des efflorescences qui s'étaient développées sur un certain nombre de pièces dont le principal constituant était le carbonate de calcium. Elles font partie de la collection du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Poitiers.

Ce sont :

1° Un calcaire miocène à Oursins contenant des *Tripneustes Parkinsonii* (Théziers), Gard (photo 1) qui m'a fourni plusieurs grammes d'efflorescences. Celles-ci s'étaient développées uniquement sur le calcaire enrobant les *tripneustes;*

2° Un calcaire à *Radiolites cratériformis* (Susac) ;

3° Une *ostrea Cucullata* ;

Des marnes enrobant :

4° *a*) Un *Hamites rotundus* Folkestone (photo 2) ;

5° *b*) Un *Dentalium decussatum* Folkestone ;

6° c) Un Cardium (photo 3);
7° Des Micraster sp. (photo 4).

Selon les échantillons les aiguilles avaient des aspects différents : fines et longues sur l'ostrea cucullata elles se présentaient sous forme de flocons neigeux sur le calcaire miocène à oursins, tandis que sur les marnes elles étaient épaisses et soyeuses.

Toutes ces efflorescences avaient même composition et étaient constituées par de l'acétate de calcium hydraté $(CH^3CO^2)^2Ca, 2H^2O$.

On se rend compte facilement de la formation de ces cristaux sous l'influeuce des variations de température et du degré hygrométrique de l'atmosphère des vitrines, si l'on admet l'existence de petites quantités d'acide acétique à l'état de vapeur dans cette atmosphère.

Mais il paraît plus difficile de préciser l'origine de cet acide.

A. — On pourrait supposer, et cela paraît tout naturel puisque certaines pièces seulement sont atteintes, que celles-ci ont été lavées à l'acide acétique et que cet acide ayant imprégné le calcaire avait réagi sur ce dernier. L'acétate de calcium ainsi formé aurait apparu sous forme cristallisée sous l'influence des facteurs indiqués plus haut. Interrogés, les marchands de fossiles m'ont affirmé ne jamais utiliser soit le vinaigre, soit l'acide acétique dans la préparation de leurs échantillons.

B. — Une autre hypothèse consiste à admettre que l'acide acétique provient de l'oxydation de matières organiques retenues dans le calcaire ou emprisonnées dans la marne. Cette manière de voir expliquerait pourquoi certains échantillons seuls ont été atteints. Il serait cependant surprenant que cette oxydation d'ordre chimique ou biologique se soit arrêtée au stade acide acétique.

C. — Mais si l'on remarque que, à chaque fois que l'on ouvre les vitrines, on perçoit nettement l'odeur spéciale des meubles en chêne de fabrication relativement récente (ceux de la collection de Géologie de la Faculté des Sciences de Poitiers datent d'une trentaine d'années au maximum), odeur dans laquelle on retrouve facilement celle de l'acide acétique, il est tout naturel d'attribuer au bois de chêne l'origine de l'acide acétique. Celui-ci a agi d'autant plus facilement sur le calcaire des échantillons que les vitrines n'étaient pas ouvertes journellement.

Or la majeure partie des échantillons étudiés est franchement inhomogène dans la portion calcaire même qui le constitue : calcite et aragonite. Aussi pourrait-on attribuer à ces deux différentes formes de carbonate de calcium une résistance différente à l'action de l'acide acétique. Ainsi le test des oursins constitué par de la calcite est resté inaltéré alors que le calcaire de remplissage a été transformé en acétate, faits bien conformes à la stabilité relative de la calcite et de l'aragonite.

Cependant cette manière de concevoir les choses ne paraît pas suffisante car dans les mêmes vitrines certains échantillons (aragonite) ont été attaqués alors que d'autres sont restés intacts.

Aussi serait-il peut-être nécessaire dans l'explication de ce phénomène de faire intervenir la grosseur des grains, les grains fins de rayon de courbure faible étant plus solubles, et par conséquent

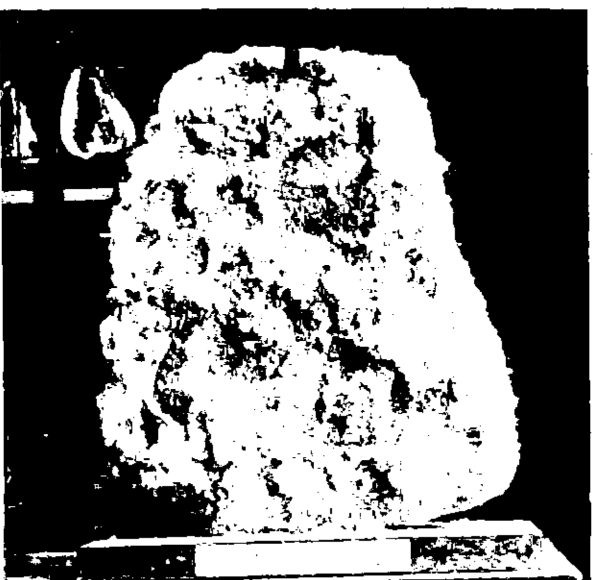


Fig. 1

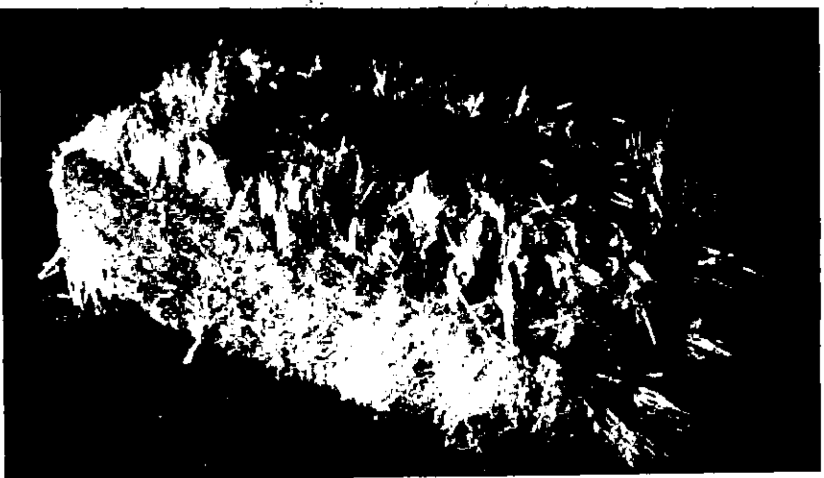


Fig. 2

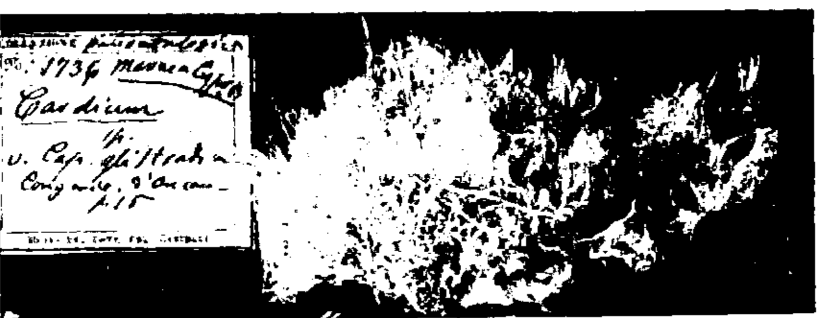


Fig. 3



Fig. 4

moins stables que les gros grains, subiront pins facilement l'action de l'acide acétiqne.

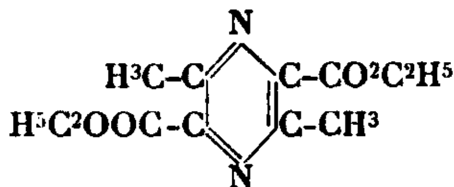
Quoi qu'il en soit, au point de vue pratique, pour éviter ce phénomène qui risque d'endommager des échantillons de valeur il est utile de provoquer à l'intérieur des vitrines une aération suffisante en ménageant des ouvertures convenablement disposées.

(Faculté des Sciences de Poitiers, Laboratoire de chimie minérale.)

N° 104. — Sur la réduction de l'éther isonitrosoacétylacétique; par M. V. CERCHEZ et M[lle] C. COLESIU.

(23.6.1931.)

La réduction de l'éther isonitrosoacétylacétique a été réalisée tout d abord par Wleugel (1) qui utilisa à cet effet les propriétés réductrices d'une solution chlorhydrique de chlorure stanneux. Après élimination de l'étain, neutralisation, concentration du résidu et addition d'éther de pétrole, Wleugel obtint à la place du produit normal de réduction, à savoir l'éther aminoacétylacétique, un corps provenant de la condensation de deux molécules de celui-ci, l'éther 2.5-diméthylpyrazine-3.6-dicarbonique :



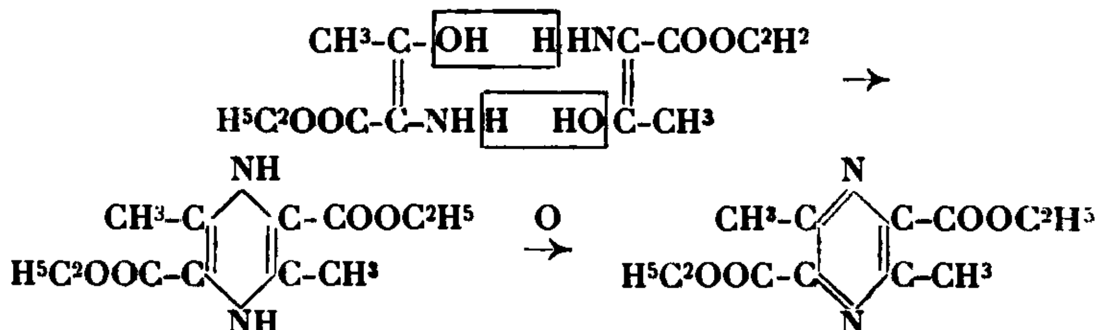
Reprenant l'étude de cette réaction et utilisant le même agent réducteur, Gabriel et Posner (2) réussirent à isoler l'éther aminoacétylacétique mais sous forme de chlorhydrate seulement. Ce chlorhydrate est soluble dans une petite quantité d'alcool absolu, ce qui permet de le débarrasser du chlorure d'ammonium dont les auteurs admettent la présence d'une certaine quantité. L'addition d'éther à la solution alcoolique provoque la précipitation d'aiguilles blanches fondant à 95° constituées en majeure partie par le chlorhydrate de l'aminoacétylacétate d'éthyle. Le produit n'est en effet pas très pur, les résultats analytiques ne correspondant pas avec la composition centésimale de l'éther en question.

En essayant de mettre en liberté l'aminoéther de son chlorhydrate, Gabriel et Posner constatèrent qu'en neutralisant la solution aqueuse par l'ammoniaque ou par un alcali, il y a apparition d'une coloration rouge accompagnée au bout d'un certain temps, de la formation d'un dépôt cristallin. Le produit qu'on recueille ainsi fond à 86°, après cristallisation dans l'eau; il est en tous points identique à l'éther diméthylpyrazinedicarbonique de Wleugel.

Il résulte donc que, dans les conditions de travail des auteurs précités, l'existence de l'éther aminoacétylacétique n'est pas possible, car immédiatement après sa mise en liberté l'aminoéther

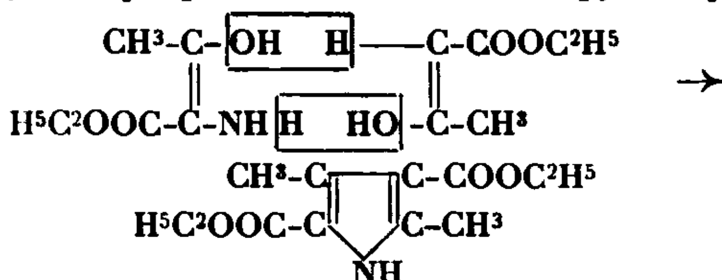
(1) WLEUGEL, *Ber.*, 1882, t. 15, p. 1050.
(2) GABRIEL et POSNER, *Ber.*, 1894, t. 27, p. 1141.

réagit sur lui-même pour fournir, après oxydation subséquente, l'éther diméthylpyrazinedicarbonique :



L'éther aminoacétylacétique se forme encore quand on réduit l'éther isonitrosoacétylacétique par le zinc et l'acide acétique (3) ou bien encore par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0 (4). En effectuant la réduction en présence d'acétylacétate d'éthyle, Knorr et ses collaborateurs constatèrent la formation de 2.4-diméthyl-3.5-dicarbéthoxypyrrol.

L'aminoéther réagit en effet, avec une extrême facilité avec l'éther acétylacétique pour oonduire au dérivé pyrrollique :



Cette méthode a acquis depuis une grande importance dans la préparation des corps de ce genre.

Etant donné les excellents résultats fournis par l'amalgame d'aluminium dans la réduction de l'éther isonitrosomalonique (5) nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de cette réaction en mettant à profit cette nouvelle technique.

Nous avons suivi dans ce but le mode opératoire indiqué par nous-même (6) et qui consiste à introduire dans un flacon à trois tubulures muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à robinet, un mélange de 20 gr. (0,13 M) d'éther isonitrosoacétylacétique et de 200 cm³ d'éther ordinaire. On amalgame d'autre part 4 gr. d'aluminium (en lamelles de 3/10 mm. d'épaisseur) on introduit cet amalgame dans le flacon et l'on met aussitôt l'agitateur mécanique en mouvement. La réaction ne tarde pas à se déclarer et l'éther entre en ébullition. Lorsqu'elle commence à devenir moins vive, on laisse tomber goutte à goutte 24 cm³ d'eau en tenant compte des prescriptions indiquées par nous dans le cas de l'éther isonitrosomalonique.

(3) Knorr. *Ann. Chem.*, 1886, t. 236, p. 317.
(4) Knorr et Hess, *Ber.*, 1912, t. 45, p. 2629.
(5) R. Locquin et V. Cerchez, *C. R.*, t. 186, p. 1360 et *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 1282.
(6) V. Cerchez, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 1282.

Au bout de 5 à 6 heures la réaction est terminée, tout le métal étant transformé en alumine, qui se rassemble au fond du récipient. Le contenu du flacon, introduit dans un ballon surmonté d'un long tube, est maintenu pendant quelques instants au B.-M. à la température d'ébullition de l'éther. Mais, contrairement à toute attente, quand on essaye de filtrer, on constate que l'alumine est difficilement essorable et que l'extrait éthéré n'abandonne qu'une quantité insignifiante de produit.

Pour remédier à cet inconvénient nous avons opéré de la manière suivante : l'alumine a été dissoute dans de l'acide chlorhydrique concentré (50 cm^3) et la solution chlorhydrique fut neutralisée ensuite par du carbonate de sodium.

Cette solution qui contient de l'aminoéther libre ou bien son produit de condensation est ensuite épuisée à plusieurs reprises par du chloroforme. Les extraits chloroformiques sont ensuite réunis et le dissolvant chassé. Le résidu ne tarde pas à cristalliser, mais la cristallisation n'est pas totale, les cristaux étant englobés dans une huile brune. Pour se débarrasser de l'huile il est bon de laisser séjourner pendant un certain temps le mélange sur une plaque poreuse.

Le produit solide qu'on obtient ainsi est ensuite cristallisé dans l'alcool dilué. Il se présente sous la forme de cristaux grenus qui fondent à 86° et qui ne sont pas autre chose que l'éther diméthylpyrazinedicarbonique.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 57,08; H 0/0, 6,39; N 0/0, 10,80. — Calculé pour $(CH^3)^2.C^4H^4.(COOC^2H^5)^2$: C 0/0, 57,14; H 0/0, 6,34; N 0/0, 11,11.

L'amalgame d'aluminium transforme donc l'éther isonitrosoacétylacétique en éther aminoacétylacétique, mais celui-ci réagit aussitôt avec lui-même pour former le dérivé pyrazinique, ainsi que cela s'était déjà produit dans d'autres cas cités antérieurement.

Nous avons également effectué la réduction en présence d'acétylacétate d'éthyle et obtenu dans ces conditions le diméthyldicarbéthoxypyrrol fondant à 134-135°, identique au produit de Knorr. La vitesse de formation du dérivé pyrrolique serait donc plus grande que celle du dérivé pyrazinique puisque dans cette réaction on n'arrive pas à isoler le produit fondant à 86°.

L'éther aminoacétylacétique n'étant pas susceptible d'exister dans ces conditions à l'état libre, il était logique d'essayer de le séparer sous la forme d'un dérivé moins apte à réagir avec lui-même, c'est-à-dire ayant la fonction amine « bloquée » par un moyen quelconque.

Pour résoudre cette question nous nous sommes adressés à une technique mise en œuvre par Conrad et Schulze (7) qui consiste à réduire les oximinoéthers par le zinc et l'acide formique. Dans ces conditions il y a parallèlement réduction et formylation du groupement aminé ce qui permet d'obtenir directement le dérivé formylé de l'aminoéther. Conrad et Schulze ont appliqué avec succès cette méthode pour réduire les éthers isonitrosocyanacétique et isonitrosomalonique. L'un de nous avait déjà vérifié l'application

(7) Conrad et Schulze, *Ber.* 1909, t. **42**, p. 733-736.

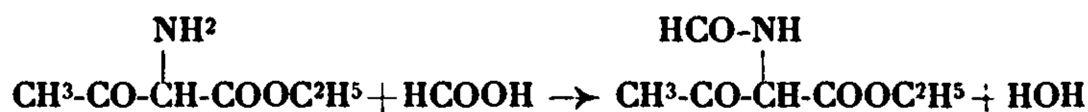
de ce procédé dans le cas de l'éther isonitrosomalonique tout en simplifiant les conditions de travail (8).

Nous espérions donc arriver à isoler ainsi l'éther aminoacétylacétique sous forme de dérivé formylé, la formylation empêchant la cyclisation.

Voici le mode opératoire que nous avons adopté: on dissout 20 gr. (0,13 M) d'isonitrosoacétylacétate d'éthyle dans 60 gr. d'acide formique anhydre (P. M. = 60) et ajoute par petites portions 20 gr. de zinc en poudre. L'introduction du métal, à froid, ne provoque pas de réaction; pour la faire partir il est nécessaire de chauffer au B.-M. On continue ensuite à introduire progressivement le métal. La réaction continue d'elle-même et l'acide formique entre en ébullition, aussi ne faut-il introduire une nouvelle quantité de zinc que lorsque la réaction commence à se ralentir. Pour la terminer on chauffe pendant 2-3 heures au B.-M. et au bout de 24 h. on neutralise avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Vers la fin de l'opération une écume brune surnage la solution aqueuse. On épuise alors à l'éther et après s'être assuré que la solution éthérée ne présente plus de réaction acide, on chasse le dissolvant. Le résidu, introduit dans un cristallisoir, lini par se prendre en masse. Pourtant, comme dans le cas précédent, la cristallisation n'est pas totale, les cristaux restant mélangés à une huile brune. On essore, les eaux-mères donnent un nouveau dépôt de cristaux qu'on sépare à leur tour. Après avoir abandonné ces cristaux sur une plaque poreuse pour les débarrasser complètement de l'huile qui les souille, on les reprend alors par l'alcool et l'on obtient ainsi des cristaux grenus fondant à 86° qui ne sont autre chose que l'éther diméthylpyrazinedicarbonique déjà mentionné.

La réduction par le zinc et l'acide formique conduit donc également à ce dernier corps que nous avions déjà obtenu dans la réduction par l'amalgame d'aluminium. Le rendement de cette opération ne dépasse pas 25 0/0 tandis qu'avec l'amalgame on arrive à un rendement de 35 0/0.

Le résultat obtenu dans la réduction par le zinc et l'acide formique est assez surprenant puisque malgré l'excès d'acide lormique la réaction :



n'a pas lieu et que tout se passe comme si le milieu était neutre, l'aminoéther réagit avec lui-même pour donner le produit de condensation, à savoir l'éther diméthylpyrazinedicarbonique.

Il résulte de ce travail que l'obtention de l'éther aminoacétylacétique à l'état libre n'est pas possible dans les conditions de travail dans lesquelles nous nous sommes placés tout au moins, et qu'immédiatement après sa formation, il se transforme par condensation bimoléculaire, en éther diméthylpyrazinedicarbonique et cela même en présence d'acide formique. L'acide chlorhydrique seul le stabilise sous forme de chlorhydrate.

(8) Cerchez, *Thèse*, Lyon, 1929 et *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 1276.

La réduction de l'isonitrosoacétylacétate d'éthyle par l'amalgame d'aluminium semble être le moyen le plus commode d'obtenir le dérivé pyrazinique en question.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Polytechnique de Bucarest sous la direction de M. le Prof. E. Severin. Nous tenons à adresser le témoignage de notre gratitude à M. E. Severin qui pendant toute la durée de nos recherches nous a montré la plus aimable sollicitude.

(Laboratoire de chimie organique de l'Ecole polytechnique de Bucarest, Roumanie (9).

N° 105. — Le mécanisme de formation des acridones par la condensation des o-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques; par IOAN TANASESCU et Mme MARIA MACAROVICI.

(23.6.1931.)

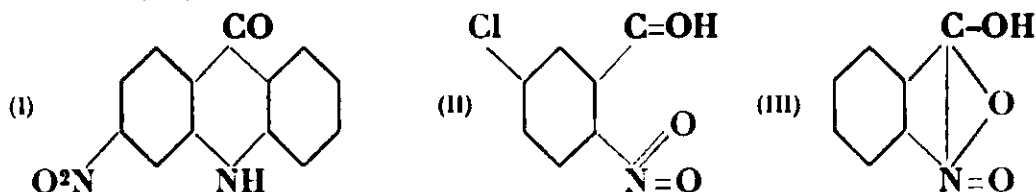
Dans un mémoire antérieur (1) l'un de nous a montré que le dinitro-2.4-benzaldéhyde réagit avec le benzène (et en général avec les hydrocarbures aryliques) en présence d'acide sulfurique concentré et engendre la 3-nitroacridone (I) :

Cette réaction est d'autant plus inattendue que dans les mêmes conditions, l'aldéhyde benzoïque aussi bien que les *m*- et *p*-nitrobenzaldéhydes conduisent aux triphénylméthanes correspondants(2).

Pour voir l'étendue de cette anomalie, nous avons étudié aussi à ce point de vue le comportement du 5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde (3) (II).

Cet aldéhyde se comporte d'une manière différente des autres nitrobenzaldéhydes, car le produit de condensation est une substance qui peut être considérée comme une phase intermédiaire — cette fois parfaitement isolable — dans la formation des acridones par cette voie. La formation de ce produit de condensation nous a permis de trouver l'explication du mécanisme de la synthèse des acridones dans ces réactions.

En effet, vu la manière de réagir de l'o-nitrobenzaldéhyde, l'un de nous a été conduit à attribuer à cette substance la possibilité de réagir aussi sous une forme tautomère (4) qu'on représenterait par la formule (III) :



(9) Recherches faites avec l'appui de la Fondation van't Hoff.

(1) I. Tanasescu, ce *Bull.*, 1927, t. 41, p. 528.

(2) A. Kliegl, *Ber.*, t. 40, p. 4937.

(3) Eichengrün et Einhorn, *Ann. chim.*, t. 262, p. 137.

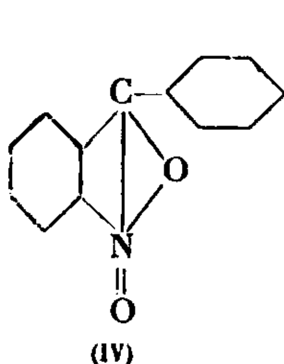
(4) I. Tanasescu, ce *Bull.*, 1926, t. 39, p. 1450; 1927, t. 41, p. 530; 1927, t. 41, p. 1469; 1927, t. 41, p. 1497; 1928, t. 43, p. 1117 et 1264.

Dans la condensation du 5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde (II) avec le benzène, nous voyons une preuve expérimentale de cette tautomérie, car dans ce cas il se forme, avec un rendement presque quantitatif le 2-chloro-N-oxo-phénylanthranile (IV), dont la formation est logique dès qu'on admet pour les o-nitrobenzaldéhydes la faculté de réagir aussi sous la forme (III).

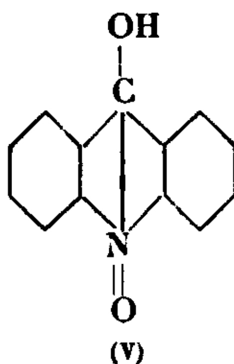
L'analyse élémentaire de cette substance démontre nettement que dans ce cas on n'engendre pas un triphénylméthane ou une acridone, car la formule brute est : $C^{13}H^{8}O^{2}NCl$. Elle résulte par conséquent de la condensation du 5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde avec le benzène, avec élimination d'une molécule d'eau.

La formule normale des o-nitrobenzaldéhydes ne pourrait pas expliquer le mécanisme d'une telle condensation, tandis qu'une forme tautomère (III) en rend parfaitement compte.

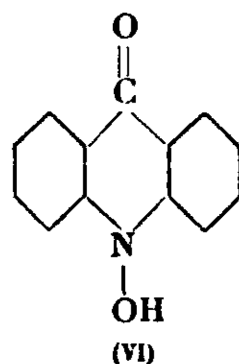
Outre la formule (IV), on pourrait attribuer au produit de condensation, l'une des deux formules suivantes : (V) ou (VI) :



(IV)

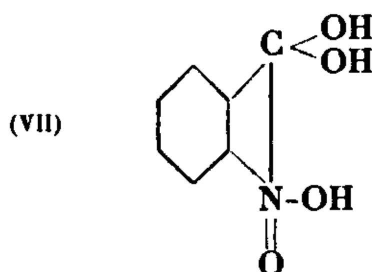


(V)



(VI)

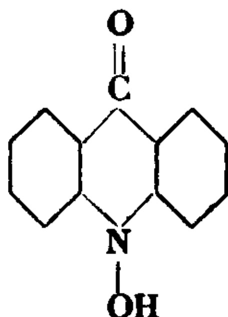
La formation d'un produit de condensation du type (V) serait explicable si on admettait pour le 5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde une formule tautomère hydratée VII (4) :

(VII) 

La forme (VI) pourrait résulter de l'isomérisation de (V). Mais le comportement chimique de IV exclut la possibilité des structures (V) et (VI).

En effet Kliegl et Fehrle (5) ont montré que par la condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec le benzène sous l'action de l'acide sulfurique concentré on obtient une substance avec des propriétés nettement acides, capable d'être benzoylée, acétylée, et qui sous l'action du diazométhane engendre un produit méthylé. Ils attribuent à cette substance la structure d'une N-oxy-acridone :

(5) *Ber.*, t. 47, p. 1630.



Comme notre substance (IV) n'accuse aucune des réactions suscitées, une telle structure est exclue.

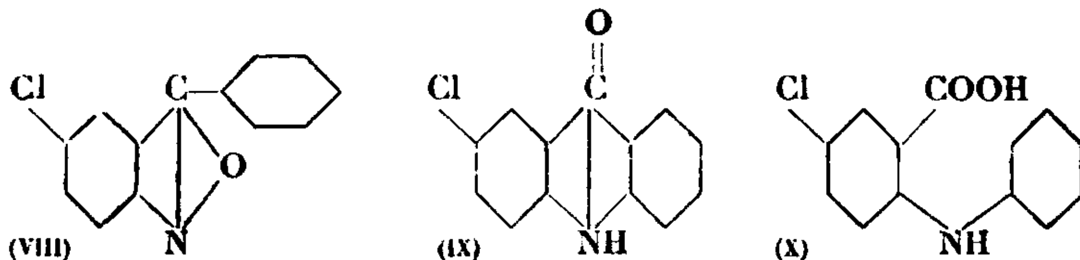
Nous observons cependant que (IV) est aussi soluble d'une manière appréciable dans les sol. alcalines, dont on peut la précipiter à l'aide des acides minéraux (ClH). Mais nous avons constaté que dans les mêmes conditions, les acridones aussi accusent une certaine solubilité. La formule (IV) reste donc seule plausible. Le comportement chimique d'ailleurs confirme pleinement cette structure.

En effet (IV), par réduction, devrait conduire, — au moins comme phase intermédiaire, — au 2-chloro-phénylanthranile (VIII) :

Mais on sait que les phénylanthraniles s'isomérisent très facilement dans les acridones correspondantes (6). C'est pourquoi dans ce cas aussi, il faut s'attendre à ce que le produit de réduction soit la 2-chloroacridone (IX), substance déjà connue (7) :

C'est ce qu'il arrive en effet, si on effectue la réduction à l'aide de la poudre de zinc et $ClNH^4$ dans un milieu alcoolique dilué, à l'ébullition prolongée.

Pour vérifier ce résultat avec les données de la littérature, nous avons synthétisé la 2-chloroacridone (IX) d'après les indications de Ullmann (7), à partir de l'acide 4-chlorodiphénylamine 2-carbonique (X), en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré :



De la sorte, nous avons constaté que le produit de condensation (IV) est nettement différencié de cette acridone (IX), tandis que la substance résultant de sa réduction, a un comportement identique.

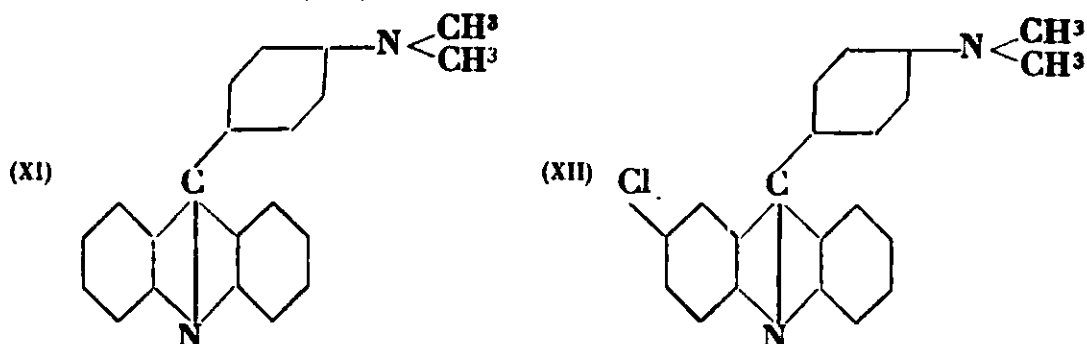
En effet (IV) se dissout dans l'acide sulfurique conc. avec une fluorescence jaune vert, tandis que l'acridone (IX) et le produit de réduction de (IV), s'y dissolvent avec une fluoresence vert bleu intense. (IV) est soluble dans l'alcool éthylique, surtout à chaud, avec une coloration rouge brique, tandis que (IX) et notre produit de réduction sont presque insolubles et prêtent à la solution alcoolique une intense fluorescence bleu violet. Le comportement vis-à-vis des alcalis est aussi différent : tandis que (IV) traité avec

(6) E. Bamberger, *Ber.*, t. **42**, p. 1716; voir aussi, t. **42**, p. 591.
(7) Ullmann, *Ann. Chem.*, t. 355, p. 365.

quelques cm^3 d'alcool éthylique auxquels on ajoute quelques gouttes de KOH ou NaOH conc. se dissout avec une coloration rouge intense, dans les mêmes conditions (IX) et notre produit de réduction se dissolvent avec une coloration verte, fortement fluorescente. La différence de comportement vis-à-vis des solvants, de (IV) d'une part et de (IX) et de notre produit de réduction d'autre part est d'un parallélisme parfait ce qui confirme l'identité de l'acridone (IX) avec le produit de réduction de (IV). Les analyses élémentaires confirment aussi cette identité (voir la partie expérimentale).

Cette identité a été démontrée aussi par le comportement chimique. En effet F. Ullmann a montré (8) que les acridones réagissent avec la diméthylaniline en présence de l'oxychlorure de phosphore et engendrent les acridines correspondantes du type (XI) :

En faisant réagir avec la diméthylaniline dans deux expériences parallèles, une fois l'acridone de Ullmann IX et une autre fois le produit de réduction de (IV), on obtient dans les deux expériences la même acridine (XII) :



Celle-ci est une substance jaune verdâtre, F. 230° (voir aussi la partie expérimentale). L'identité de ces deux acridines a été établie tant par les données analytiques, la preuve du mélange, le comportement physico-chimique (solubilité, couleur, fluorescence) que par l'analyse spectrale, car elles ont des spectres d'absorption identiques (voir la partie expérimentale).

La formation de l'acridone (IX) par réduction à partir de (IV), est par conséquent hors de doute. Il s'en suit que la formule (IV) c'est-à-dire un 2-chloro-N-oxo-phénylanthranile est fortement justifiée.

Nous observons cependant que (IV) engendre la même acridine (XII) si on la condense avec la diméthylaniline en présence de l'oxychlorure de phosphore. Ce fait ne contredit pas les considérations sur la structure de (IV). Il prouve plutôt que sous l'action de $POCl^3$ il y a des processus de réductions et d'isomérisations qui permettent la formation de cette acridine. Cette hypothèse est corroborée par la facile isomérisation des arylanthraniles (voir *loc. cit.*) dans les acridones correspondantes.

Nous observons que dans les synthèses de l'acridine (XII) il se forme parfois, comme produit secondaire, une substance incolore, très bien cristallisée, à F. 261° (n. c.) et dont la formule brute,

(8) F. ULLMANN, W. BADER et H. LOBHARDT, *Ber.*, t. 40, p. 4797.

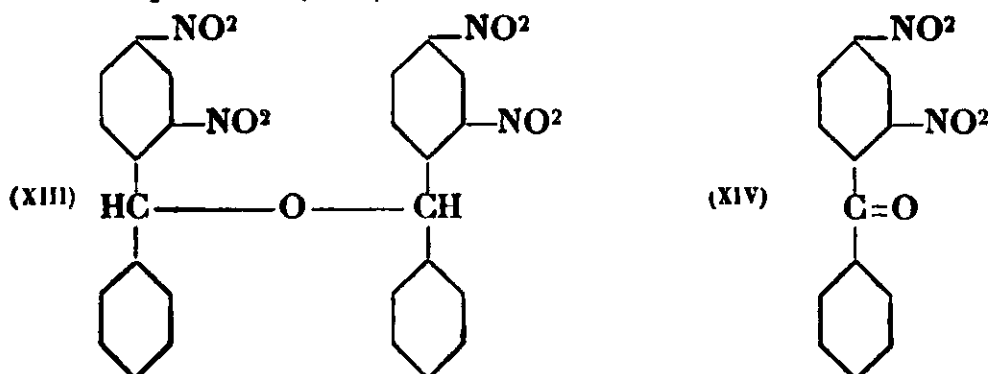
d'après les données analytiques, est $C^8H^9O^2N$. (Probablement il s'agit d'un produit d'oxydation de la diméthylaniline).

De ce que nous avons exposé, il résulte par conséquent que le 5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde se comporte d'une manière toute différente de l'aldéhyde 2.4-dinitrobenzoïque, car au lieu d'engender une acridone, il mène à un N-oxoanthranile.

Nous avons aussi réussi à élucider la cause de ce comportement différent.

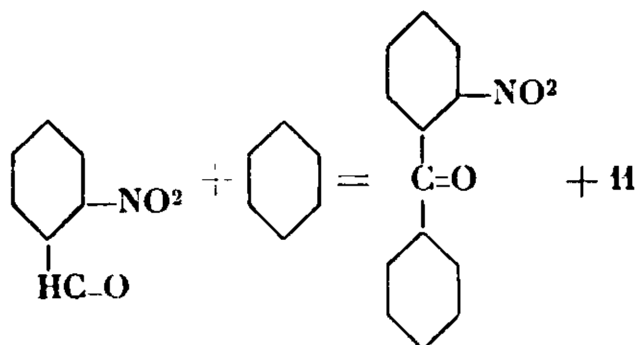
Dans une note antérieure (1) l'un de nous a montré que dans la condensation du 2.4-dinitrobenzaldéhyde avec le benzène, la 3-dinitroacridone (I) prend naissance comme produit principal et que comme produit secondaire, on obtient une substance incolore, F. 168°-169°, à laquelle on a attribué la formule d'un éther du benzhydrol (XIII) :

En étudiant de plus près les propriétés de ce produit secondaire, nous avons constaté que cette substance est en réalité la 2.4-dinitrobenzophénone (XIV) :



La formation de tels dérivés a été signalée aussi par Kliegl. En effet, en condensant l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec le toluène, Kliegl démontre la formation de la 2-nitro-4'-méthyl-benzophénone à côté du tolylanthranile (9).

Le mécanisme le plus plausible de toutes ces réactions nous semble être le suivant : Les o-nitrobenzaldéhydes étant susceptibles de réagir sous deux formes tautomères, sont capables de donner deux séries de dérivés. La forme normale engendre les benzophénones tandis que la forme tautomère (III) engendre les dérivés du type anthranilique. La formation des benzophénones est accompagnée d'une mise en liberté de H in statu nascendi :

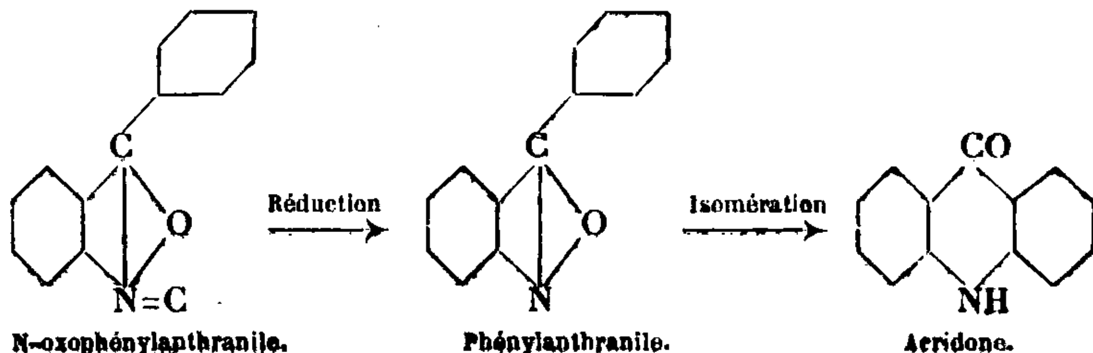


C'est ainsi qu'on explique les fréquents processus de réduction

(9) *Ber.*, t. 41, p. 1845.

rencontrés dans ces réactions. En effet les N-oxo-phénylanthraniles (IV) sont réduits dans les phénylanthraniles. La formation de ces substances a été démontrée par Kliegl (9). La formation des acridones est due à l'isomérisation des phénylantraniles (6).

Il y a donc l'enchaînement suivant de réactions :



Dans le cas où la formation des benzophénones n'est pas possible (probablement par suite d'une différence de vitesse de réaction des deux formes tautomères) il se forme exclusivement le N-oxo-phénylanthranile (IV). C'est précisément le cas du 5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde.

Partie expérimentale.

5-chloro-2-nitrobenzaldéhyde, (II), a été reproduit d'après les indications de Eichengrün et Einhorn. *Ann. Chem.*, t. **262**, p. 137.

2.chloro-N-oxo-phénylanthranile, 2gr,5 chloro-2-nitrobenzaldéhyde, sont dissous dans 20 cm³. de benzène. On ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique conc. Une réaction se produit immédiatement avec échauffement (on ne refroidit pas!). L'acide sulfurique se colore intensément. On laisse ensuite au repos pendant 24 heures, puis on décante le benzène, — lave l'acide sulfurique plusieurs fois avec du benzène (décantations successives). En évaporant à sec le benzène, cette fois par différence avec le 2.4-dinitrobenzaldéhyde (*ce Bulletin*, t. **41**, p. 595), on n'obtient pas un produit secondaire (benzophénone). La solution sulfurique, presque noire, est versée dans environ 1 1/2 litre d'eau. Il précipite immédiatement une substance floconneuse, jaune brune, qu'on filtre. La substance a été purifiée en la dissolvant à chaud dans l'alcool éthylique à 95 0/0, dont on la précipite en ajoutant un peu d'eau. La solution alcoolique est rouge, avec une faible fluorescence jaune verte. La substance est difficilement soluble dans l'éther acétique, le chloroforme, le benzène, le toluène. Elle est un peu soluble dans l'acide acétique glacial, à chaud, dont on la précipite avec de l'eau. Dans SO^4H^2 conc. elle se dissout avec une fluorescence verte.

Un peu de substance traitée avec 2 cm³ d'alcool éthylique à 95 0/0, auxquels on ajoute quelques gouttes de NaOH ou KOH conc. donne immédiatement une solution rouge intense. La substance se dissout aussi un peu dans les alcalis aqueux, surtout à chaud, mais la solubilité n'est pas plus grande que celle des acridones. F. 360–362° (n. c.) avec préalable altération.

Analyse. — 1° Substance, 0gr,1022 ; CO^2, 0gr,2380; H^2O, 0gr,0334. 2° Subst., 0gr,2411 ; ClAg, 0gr,1401. 3° Subst., 0gr,1984; V = 10cm³,7 sous 735 mm., t.22°. —

Trouvé : C 0/0, 63,50; H 0/0, 3,64; Cl 0/0, 14,33; N 0/0, 5,90. — Calculé pour $C^{13}H^{8}O^{2}NCl$: C 0/0, 63,54; H 0/0, 3,25; Cl 0/0, 14,46; N 0/0, 5,70.

2-Chloro-acridone. — Réduction du 2-chloro-N-oxo-phénylanthranile (IV). 2 gr. de 2-chloro-N-oxo-phénylanthranile sont traités dans un ballon avec réfrigérant ascendant, avec 75 cm³. d'eau bouillaute, 0^{gr},5 de $ClNH^{4}$, 10 gr. de poudre de zinc et 25 cm³. d'alcool éthylique à 95 0/0. Il se produit immédiatement une forte effervescence. On maintient le contenu du ballon en ébullition énergique pendant 3 heures. Après ce laps de temps, on filtre à la trompe. La masse brute, mélangée de Zn, parfaitement desséchée, est traitée plusieurs fois avec de petites quantités d'acide sulfurique conc. à froid. La solution sulfurique, versée dans l'eau (environ 300 cm³.), laisse déposer la 2-chloroacridone sous la forme d'une substance brun jaune. On filtre. La substance est purifiée par recristallisation dans l'acide acétique glacial. (En ajoutant un peu d'eau on facilite la précipitation).

Analyses. — Subst., 0^{gr},00226; $H^{2}O$, 0^{gr},00069 ; CO^{2}, 0^{gr},00559. — Trouvé : C 0/0, 67,52; H 0/0, 3,41. — Calculé pour $C^{13}H^{8}ONCl$: C 0/0, 67,97; H 0/0 3,48.

La même acridone a été obtenue d'après les indications de F. Ullmann (6). Cette acridone suspendue dans un peu d'alcool éthylique et traitée avec quelques gouttes d'alcalis, donne une intense fluorescence verte.

2-Chloro-C-diméthylanlline-acridine (XII). 2 gr. de 2-chloro-acridone obtenue par la réduction du 2-chloro-N-oxo-anthranile, dissoutes à chaud dans 15 gr. de diméthylaniline, dans un ballon avec réfrigérant ascendant, sont traités après refroidissement, avec 3 gr. $POCl^{3}$. On échauffe le contenu du ballon environ deux heures au bain-marie. La solution prend une coloration violette intense. Après ce laps de temps, on dilue avec de l'eau, traite avec des alcalis en excès, et on élimine l'excès de diméthylaniline par entraînement à la vapeur d'eau. Le contenu du ballon est filtré. La masse brute et dissoute dans du benzène, à chaud. Parfois, de cette solution benzénique, de belles paillettes blanches se déposent qui après recristallisation dans le benzène, fondent à 261° (n. c.).

Analyse. — 1° Subst., 0^{gr},0900; CO^{2}, 0^{gr},2104; $H^{2}O$, 0^{gr},0468. 2° Subst., 0^{gr},01104: V, 0^{cm^3},95, t. 19°, p. 762 mm. — Trouvé : C 0/0, 63,75; H 0/0, 5,77; N 0/0, 9,27. — Calculé pour $C^{8}H^{9}O^{2}H$: C 0/0, 63,57; H 0/0 5,96; N 0/0, 9,27

On filtre, et la solution benzénique est traitée avec de la ligroïne (Portion qui distille entre 100-120°) Il précipite une substance jaune brun qu'on lave dans une capsule avec de l'alcool éthylique à 95 0/0, préalablement chauffé. L'alcool entraîne les impuretés (des substances visqueuses, violettes), tandis que l'acridine reste presque pure. Une seule recristallisation dans l'alcool éthylique suffit pour l'avoir à l'état de parfaite pureté. Pure, elle fond à 230–232° (n. c.). La substance est soluble dans le benzène, à froid, avec une intense fluorescence jaune verte. Dans le toluène, avec une fluorescence vert orange; dans le xylène, avec une fluorescence vert jaune; dans la pyridine, avec une fluorescence jaune orange. En général elle est

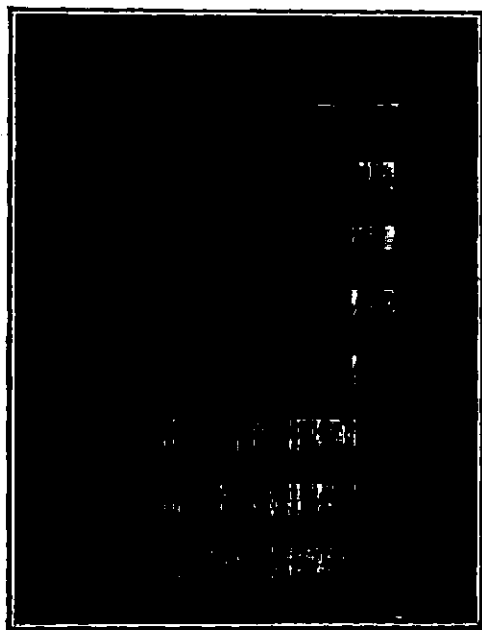
soluble dans presque tous les solvants usuels. Plus difficilement soluble dans l'alcool éthylique, à froid, dont on peut la recristalliser. La solution sulfurique a une fluorescence vert jaune, très intense.

Analyse. — 1° Subst., $0^{gr},1333$; CO^2, $0^{gr},3706$; H^2O, $0^{gr},0630$. 2° Subst., $0^{gr},01950$; V, $1^{cm^3},52$, à 21°, sous 726 mm. — Trouvé : C 0/0, 75,81 ; H 0/0, 5,25; N 0/0, 8,23. — Calculé pour $C^{21}H^{17}N^2Cl$: C 0/0, 75,78; H 0/0, 5,11; N 0/0, 8,48.

On obtient la même acridine et le même produit secondaire ($C^8H^9O^2N$), si on traite de la même manière l'acridone obtenue d'après les indications de Ullmann(6). L'identité a été prouvée tant par ses propriétés physico-chimiques que par l'analyse.

Analyse. — Subst., $0^{gr},00466$; CO^2, $0^{gr},01296$; H^2O, $0^{gr},00266$. — Trouvé : C 0/0, 75,83; H 0/0, 5,38. — Calculé pour $C^{21}H^{17}N^2Cl$: C 0/0, 75,78; H 0/0 5,11. 2° Subst., $0^{gr},01350$; V, 1,14; à 20°, sous 728 mm. — Trouvé : 9,01. — Calculé pour $C^8H^9O^2N$; N 0/0, 9,27.

Les spectres dans l'ultra-violet des deux acridines sont aussi identiques. Ces spectres ont été photographiés à l'aide d'un « spectrographe pour les chimistes » Zeiss. On a employé des solutions de concentrations n/100.000 et sept épaisseurs : 1 mm. ; $2^{mm},5$; 5 mm.; 10 mm.; 20 mm.; 50 mm. et 100 mm.



Enfin on obtient la même acridine si l'on traite de la même manière le 2-chloro-N-oxo-phénylanthranile. Analyses, comportement physicochimique, preuve des mélanges, prouvent l'identité de ces acridines.

Analyse. — Subst., $0^{gr},01006$; V = $0^{cm^3},82$, à 23°, sous $728^{mm},5$. — Trouvé : N 0/0, 8,58. — Calculé pour $C^{21}H^{17}N^2Cl$: N 0/0, 8,48.

2.4-Dinitrobenzophénone. La synthèse de cette substance a été faite d'après les indications données dans ce *Bull.*, t. **41**, p. 535.

(Une étude plus approfondie de cette substance paraîtra prochainement).

Analyse. — 1° Subst., 0gr,0832; CO^2, 0gr,1752: H^2O, 0gr,0196. 2° Subst., 0gr.1458; CO^2, 0gr,3088; H^2O, 0gr,0340. 3° Subst., 0gr,00926; V = 0cm3,9, à 22°, sous 723 mm. — Trouvé : C 0/0; 1° 57,41; 2° 57,75; H 0/0; 1° 2,61 ; 2° 2,58; N 0/0, 10,38. — Calculé pour $C^{13}H^8N^2O^5$: C 0/0, 57,35; H 0/0, 2,94; N 0/0, 10,27.

(Institut de chimie de l'Université de Cluj, Roumanie).

N° 106. — Sur quelques orthoalcoyloxybenzhydrylaminoa douées de propriétés anesthésiques locales; par Mlle Yvonne BONNARD et Jean MEYER-OULIF.

(1.7.1931.)

Les travaux d'Ogata (1), au Japon, ceux de MM. Tiffeneau et Fourneau en France (2) révélèrent les propriétés anesthésiques de nombreux composés aminés notamment des amines secondaires du type $(RR'COH\text{-}CH^2)^2NH^2$ et des benzhydrylamines substituées.

Dans l'intention de suivre les variations du pouvoir anesthésique local des benzhydrylamines substituées en fonction d'une part du poids moléculaire de ces substances et d'autre part de la position des radicaux substitués, MM. Tiffeneau, Fourneau et leurs collaborateurs (3) ont entrepris depuis quelques années une étude systématique des dérivés alcoxylés, symétriques ou non, des benzhydrylamines.

Les dérivés monoalcoxylés en position para furent préparés par Torres (4), dans le laboratoire de M. Fourneau; les dérivés monoalcoxylés en position méta furent étudiés à la fois par Sallé (5) et par Valette (6) sous la direction de MM. Tiffeneau et Orékhoff; Valette examina en outre quelques dérivés benzyloxylés en méta et en para.

L'étude du pouvoir anesthésique local sur les muqueuses diverses et la détermination du pouvoir anesthésique sur le nerf moteur et le nerf sensible de ces diverses benzhydrylamines furent effectuées par Régnier et ses collaborateurs.

Toutes les substances étudiées se sont montrées douées de pouvoir anesthésique local quoique à des degrés divers. Les résultats des premiers essais pharmacodynamiques aussi bien ceux déjà publiés que ceux encore inédits de Régnier et Valette permirent à M. Tiffeneau, au Congrès de Stockholm, en 1926 (7) de formuler quelques conclusions générales sur l'influence favorable

(1) Ogata, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1920, t. 456, p. 81; *Chem. Abst.*, 1920, t. 40, p. 3476; voir également pour les benzhydrylamines, Brevets allemands 167.053 et 167.462; Friedländer, 1905-07, p. 1047.

(2) Fourneau, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910 (7), t. 2, p. 107.

(3) Tiffeneau et Fourneau, *J. Pharm. et Chim.*, 1925, t. 1, p. 576; *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 973.

(4) Torres, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1591.

(5) Sallé, *Thèse de Doctorat Pharmacie*, 1925; Régnier et Sallé, *Bull. Soc. Pharm.*, 1920, t. 23, p. 91 et 148.

(6) Valette, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. 47, p. 290.

(7) Tiffeneau, Congrès de Physiologie de Stockholm, 1926.

qu'exerce la fonction méta sur les propriétés anesthésiques locales des substituants de la benzhydrylamine.

Cependant si les substances de la série méta se caractérisent par un pouvoir anesthésique supérieur à celui de leurs isomères, alors que leur toxicité est de l'ordre de celle de la cocaïne, elles possèdent un pouvoir irritant tel que leur emploi en clinique ne saurait être envisagé. Par contre, dans la série ortho substituée, le seul dérivé connu, l'orthométhoxybenzhydrylamine, n'est pas irritant ; nous nous sommes proposés de préparer synthétiquement quelques-uns de ses homologues (8) et nous avons déterminé leur pouvoir anesthésique.

Nous avons préparé les huit orthoalcoyloxybenzhydrylamines suivantes ainsi que leurs chlorhydrates :

o-Méthoxybenzhydrylamine.	$CH^3OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Ethoxybenzhydrylamine.	$C^2H^5OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Propioxybenzhydrylamine.	*n*-$C^3H^7OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Isopropioxybenzhydrylamine.	iso-$C^3H^7OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Butyloxybenzhydrylamine.	*n*-$C^4H^9OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Isobutyloxybenzhydrylamine.	iso-$C^4H^9OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Heptyloxybenzhydrylamine.	*n*-$C^7H^{15}OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$
o-Benzyloxybenzbydrylamiue.	$C^6H^5CH^2OC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$

La détermination du pouvoir anesthésique de ces substances qui sont d'ailleurs toutes actives a été effectuée d'une part sur la cornée du lapin, d'autre part sur le nerf lingual du chien (8). L'intensité de l'action anesthésique sur la cornée du lapin croit avec le poids moléculaire des substituants de C^1 à C^4. L'intensité du pouvoir anesthésique sur le nerf lingual passe par un maximum quand le substituant est en C^2 et décroît régulièrement de C^3 à C^7.

***

D'une manière générale, toutes ces benzhydrylamines ont éte préparées par réduction des benzophénones correspondantes à l'aide du sodium et de l'alcool absolu; celles-ci étant elles-mêmes obtenues par alcoylation de l'*o*-oxybenzophénone. Quant à cette dernière on la prépare à partir de l'aldéhyde salicylique par le procédé décrit par Bayer et Villiger (9) et modifié par Stoermer (10), puis par Pernot (11). L'aldéhyde salicylique traité par le sulfate de méthyle et la potasse est transformé en *o*-méthoxybenzaldéhyde qui traité par le bromure de magnésium phényle donne l'o-méthoxybenzhydrol, fusible à 141°, lequel oxydé par le mélange sulfochromique fournit avec un rendement de 70 0/0 l'*o*-méthoxybenzophénone. Il ne reste plus qu'à déméthyler l'o-méthoxybenzo-

(8) Les détails expérimentaux de la préparation de ces huit benzydrylamines sont consignés dans la thèse de Mlle Y. Bonnard (Thèse de Pharmacie, Paris, 1930).

(8) Cette étude a été effectuée par l'un d'entre nous en collaboration avec Mlle Jeanne Lévy.

(9) Bayer et Villiger, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3023.

(10) Stoermer et Friderici, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 332.

(11) Pernot, *Thèse de Doctorat ès-sciences physiques*, 1929.

phénone par l'acide bromhydrique à 48 0/0 dans les conditions décrites ci-après pour obtenir l'o-oxybenzophénone servant de matière première pour la préparation des o-alcoyloxybenzhydrylamines.

Déméthylation de l'o-méthoxybenzophénone : formation d'ortho-oxybenzophénone. — Nous avons employé la méthode décrite par Stoermer (12) qui utilise l'action de l'acide bromhydrique à 48 0/0. A la cétone dissoute dans quatre fois sou poids d'acide acétique glacial, on ajoute l'acide bromhydrique à 48 0/0 en quantité juste suffisante pour éviter toute précipitation d'une huile. Cette quantité d'acide est égale à environ quatre à cinq fois la quantité théorique. On chauffe une heure et demie au réfrigérant à reflux. D'après Stoermer, lorsque la solution se trouble, on considère que la déméthylation est terminée. Nous avons observé que la solution d'abord jaune clair noircit bientôt. Ce noircissement qui semble causé par la présence dans l'acide bromhydrique de brome libre carbonisant un peu la cétone, empêche souvent de préciser le moment où l'opération est terminée. On laisse refroidir et on jette le tout dans l'eau puis on épuise à l'éther. Après distillation de l'éther, le résidu ne cristallise que s'il a été préalablement distillé. On distille donc l'huile résiduelle en recueillant ce qui passe à 178° sous 18 mm. Par refroidissement, l'*o*-oxybenzophénone cristallise en aiguilles fusibles à 41°. Des essais ultérieurs effectués avec de l'acide bromhydrique à 40 0/0 et à 30 0/0 nous ont donné d'aussi bons résultats.

Alcoylation de l'o-oxybenzophénone. — Dans un ballon on introduit l'*o*-oxybenzophénone, puis un léger excès de la quantité théorique d'alcoolate de sodium préalablement préparé par action du sodium sur l'alcool absolu, puis, après refroidissement, on verse par petites fractions, l'halogénure d'alcoyle. On chauffe au bain-marie. Le liquide se trouble par suite de la formation de bromure de sodium, dont la présence rend l'ébullition souvent assez pénible; celle-ci est prolongée au moins pendant cinq heures; on verse alors le tout dans un peu d'eau. Le dérivé alcoylé précipite. On épuise à l'éther, on lave soigneusement à la soude et à l'eau pour éliminer la cétone phénolique n'ayant pas réagi, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on distille dans le vide. Pour augmenter le rendement on peut, après deux ou trois heures d'ébullition, ajouter quelques cm^3 d'alcoolat de sodium et d'halogénure d'alcoyle. Les rendements qui, pour les premiers termes atteignent 80 0/0 (rendement maximum 88 0/0) décroissent à mesure que le poids moléculaire du bromure d'alcoyle augmente, mais ils ne sont jamais inférieurs à 50 0/0. On trouvera dans le tableau I la description des huit cétones $RO.C^6H^4.CO.C^6H^5$ que nous avons ainsi préparées.

Préparation des oximes $ROC^6H^4.C.(C^6H^5)=NOH$. — Les oximes ont été obtenues par action du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétate de sodium en solution hydroalcoolique sur les cétones. Pour les premiers termes, l'opération s'effectue à froid, mais, pour

(12) STOERMER, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 331.

les homologues supérieurs, le rendement est amélioré si on chauffe doucement au bain-marie pendant quelques heures. La cristallisation de l'oxime s'effectue parfois spontanément, mais le plus souvent l'oxime ne précipite qu'après addition d'eau.

Dans un certain nombre de cas, nous avons isolé deux corps différents qui semblent représenter les deux formes stéréoisomères de l'oxime, tantôt elles sont toutes deux cristallisées, tantôt l'une est liquide, alors que l'autre est solide. Toutes les fois qu'au cours

TABLEAU I.

	Points d'ébullition et de fusion	Dosage de C, H et N	
		Trouvé	Calculé
1°. $CH^3OC^6H^4.CO.C^6H^5$	Eb. 210°/27mm.		
o-Méthoxybenzophénone	F. 39°		
Oxime	F. 150° et 130°		
2°. $C^2H^5OC^6H^4.CO.C^6H^5$	Eb. 199°/20mm.	C 0/0 79.79	79.61
o-Ethoxybenzophénone	F. 40°	H 0/0 6.29	6.19
Oxime	F. 159°	N 0/0 5.95	5.80
Semicarbazone	F. 159°-160°		
3°. $C^3H^7OC^6H^4CO.C^6H^5$	Eb. 204°/20mm.	C 0/0 80.20	80
o-Propyloxybenzophénone		H 0/0 6.75	6.75
Semicarbazone	F. 110°		
Oxime	F. 114°	N 0/0 5.64	5.49
4°. $C^3H^7OC^6H^4COC^6H^5$	Eb. 193°/14mm.	C 0/0 80.82	80
o-Isopropyloxybenzophénone		H 0/0 6,8	6.6
Oxime	F. 111°	N 0/0 5,85	5.49
5°. $C^4H^9OC^6H^4COC^6H^5$	Eb. 205°/19mm.	C 0/0 81,61	80.31
o-Butyloxybenzophénone		H 0/0 7,25	7.08
Oxime	F. 69°	N 0/0 5,26	5.20
Semi carbazone	F. 113-114°		
6°. $C^4H^9OC^6H^4COC^6H^5$	Eb. 193°/144mm.	C 0/0 80.70	80.31
o-Isobutyloxybenzophénone		H 0/0 7.19	7.08
Oxime	F. 64°	N 0/0 5.35	5.20
Semi carbazone	F. 114-115°		
7°. $C^7H^{15}OC^6H^4COC^6H^5$	Eb. 208°/21mm.	C 0/0 81.30	81.08
o-Heptyloxybenzophénone		H 0/0 8.30	8.10
Semicarbazone	F. 175°		
Oxime	F. 175°	N 0/0 4.70	4.50
8°. $C^7H^7OC^6H^4COC^6H^5$	Eb. 264°/20mm.	C 0/0 83.70	83.33
o-Benzyloxybenzophénone	F. 62°	H 0/0 5.72	5.55
Semicarbazone	F. 60°		
Oxime	F. 96°	N 0/0 4.83	4.62

de notre travail nous avons pu séparer ces deux isomères, nous avons constaté qu'une des deux formes était stable, tandis que l'autre se transformait peu à peu, soit spontanément, soit après chauffage ou dissolution dans un solvant, en son isomère. Etant donné le but précis de notre travail qui consistait à préparer les amines correspondantes, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ces stéréoisomères (voir tableau I).

Les oximes ainsi préparées sont peu stables; elles peuvent se conserver quelques semaines si on les purifie par de nombreuses cristallisations. Elles se transforment rapidement en une huile jaunâtre très épaisse qui est en partie constituée par la cétone régénérée.

Préparation des semicarbazones. — Les semicarbazones des cétones précédentes ont été obtenues en faisant agir sur ces cétones du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium en solution hydroalcoolique. Dans un certain nombre de cas les semicarbazones ont pu être cristallisées dans l'alcool. Nous avons indiqué dans le Tableau I leurs points de fusion.

Préparation des amines $ROC^6H^4CH(NH^2)C^6H^5$. — Les amines étudiées ont été obtenues par réduction des oximes soit au moyen du sodium et de l'alcool absolu soit par l'amalgame de sodium.

Dans le premier cas, on ajoute à l'oxime dissoute dans dix fois son poids d'alcool, huit fois la quantité théorique de sodium, autant que possible en une seule fois, pour que la réaction s'effectue rapidement. Quand tout le sodium a disparu, on verse le contenu du ballon dans un peu d'eau et on refroidit avec de la glace. On acidifie avec précaution avec de l'acide chlorhydrique dilué. Il faut éviter soigneusement l'échauffement du liquide. On épuise à l'éther les produits neutres ainsi que les produits secondaires formés au cours de la réaction. On alcalinise les eaux par de l'ammoniaque diluée; l'amine régénérée se sépare; on l'épuise à l'éther.

Nous avons toujours cherché à obtenir d'emblée le chlorhydrate d'amine et à cet effet nous avons opéré de la façon suivante. La solution éthérée de l'amine est soigneusement séchée sur du sulfate de sodium, l'éther est chassé et le résidu est repris par un peu d'éther anhydre dans lequel on fait passer un courant de ClH gazeux sec jusqu'à précipitation du chlorhydrate. il est bon d'éviter toute trace d'humidité et tout excès d'acide chlorhydrique. Cette méthode n'a d'ailleurs pas réussi pour tous les termes, notamment pour le dérivé benzylé pour lequel nous avons dû évaporer la solution éthérée après saturation de ClH, dissoudre le résidu dans l'acool absolu et abandonner la solution alcoolique jusqu'à cristallisation dans le vide. Les rendements sont le plus souvent médiocres.

Dans l'espoir de les améliorer, nous avons essayé de réduire au moyen de l'amalgame de sodium en milieu acide; l'oxime étant dissoute à chaud dans l'alcool, on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à 3 0/0 et de l'acide acétique afin de maintenir la liqueur acide. Se garder d'agiter le ballon pour éviter une trop rapide décomposition de l'amalgame de sodium; au bout de quelque temps l'acétate de sodium commence à cristalliser, on le dissout dans un peu d'alcool. Quand quelques cm^3 de la solution alcoolique

ne se troublent plus par addition d'eau, on peut considérer la réaction comme terminée. Cette méthode assez longue nous a fourni des rendements inférieurs à ceux obtenus par réduction des oximes au moyen du sodium.

Régénération des amines. — Les amines de cette série sont des corps très altérables qui se carbonatent facilement à l'air. Pour les obtenir pures et pouvoir prendre leurs constantes physiques, il est bon de les régénérer à partir de leur chlorhydrate. L'opération doit être effectuée très rapidement afin d'éviter tout contact avec

TABLEAU II.

	Points d'ébullition et de fusion	Dosage de N	
		Trouvé N 0/0	Calculé N 0/0
1°. $CH^3OC^6H^4.CH(NH^2)C^6H^5$			
o-*méthoxybenzhydrylamine* (13)			
Chlorhydrate..................	F. 250°		
2°. $C^2H^5OC^6H^4$-$CH(NH^2)C^6H^5$....	Eb. 185-187°/23 mm.		
o-*Ethoxybenzhydrylamine*			
Chlorhydrate	F. 245°	5.34	5.23
Tartrate	F. 90°		
Acétate.......................	F. 135°		
3°. $C^3H^7OC^6H^4.CH(NH^2).C^6H^5$...			
o-*propylbenzhydrylamine*......	Eb. 180°/19 mm.		
Chlorhydrate..................	F. 240°-250°	5.14	5.04
4°. *i*-$C^3H^7OC^6H^4.CH(NH^2)C^6H^5$..			
o-*Isopropylbenzhydrylamine*...	Eb. 188°/18 mm.		
Chlorhydrate.......	F. 255°-260°	5.11	5.04
5°. $C^4H^9C^6H^4.CH(NH^2)C^6H^5$.....			
o-*Butyloxybenzhydrylamine* ...	Eb. 199°/21 mm.		
Chlorhydrate ....,	F. 250°	5.04	4.80
6°. *i*-$C^4H^9OC^6H^4.CH(NH^2)C^6H^5$..			
o-*Isobutyloxybenzhydrylamine* .	Eb. 195°/18 mm.		
Chlorhydrate	F. 265°	4.92	4.80
7°. $C^7H^{15}OC^6H^4.CH(NH^2)C^6H^5$ ...			
o-*Heptyloxybenzhydrylamine* ..	Eb. 187°/19 mm.		
Chlorhydrate	F. 254°	4.35	4.19
8°. $C^7H^7OC^6H^4.CH(NH^2)C^6H^5$....			
o-*Benzyloxybenzhydrylamine* ..	Eb. 150°/19 mm.		
Chlorhydrate..................	F. 188°	4.50	4.30

(13) Pierre BILLON, *Ann. de Phys. et de chim.* (10), 1927, t. 7, 314; SALLÉ, *loc. cit.*

l'air. On dissout le chlorhydrate dans une petite quantité d'eau et on neutralise par de la soude diluée, il est quelquefois utile de tiédir à 30° ou 40° pour faciliter la réaction. On épuise à l'éther dans lequel l'amine se dissout. On sèche les éthers sur du sulfate de sodium, puis on distille le résidu dans le vide.

Nous avons rassemblé dans le Tableau II les constantes physiques et les analyses des amines et chlorhydrates d'amines que nous avons préparés.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 107. — Essai d'une théorie ionique des réactions organiques; par Charles PRÉVOST et Albert KIRRMANN.

(2me Mémoire) (1).

(6.7.1931.)

LES THÉORIES DE LA MOBILITÉ

Introduction.

L'explication rationnelle des réactions est la première étape de toute théorie destinée à nous conduire vers la solution du problème de leur prévision. Or, pour préciser nos idées sur une réaction, il est essentiel d'étudier attentivement, dès que nous connaissons les réactions typiques d'une fonction, la facilité relative avec laquelle elles se produisent, suivant la chaîne carbonée qui la porte ou suivant les autres fonctions qui influent sur elle dans la même molécule. C'est en cela précisément que consiste le problème expérimental de la mobilité. C'est un des problèmes qui correspondent le mieux à l'état actuel de la Chimie Organique et qui s'imposent depuis que cette science est sortie de la période purement descriptive. Bien qu'ayant dépassé la période constructive, où le problème essentiel était la synthèse, nous n'en sommes pas encore à celle de l'explication quantitative. Notre époque est celle de l'explication qualitative dans laquelle les considérations d'analogie sont particulièrement fécondes. Leur instrument le plus parfait est l'étude des mobilités dont les succès ne sont plus contestés malgré les échecs et les controverses du début.

Si l'on jette un regard rapide sur les nombreuses théories de la mobilité, deux points retiennent l'attention :

1° Aucune des théories proposées, bien qu'elle donne dans un domaine restreint d'excellents résultats, ne résiste à des essais de généralisation ;

2° Ces succès restreints, mais indiscutables, prouvent que, malgré la diversité des points de vue de leurs auteurs, aucune de ces théories ne se trouve stérile; elles méritent donc qu'on y fixe son attention.

La vérité ne saurait résulter que de la combinaison des théories proposées, et pour faire cette synthèse, il nous faut choisir une

(1) 1re Mémoire, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), t. 49, p. 194.

hypothèse plus générale que les hypothèses particulières retenues, compatible avec chacune d'elles, destinée non à les amalgamer en un tout hétérogène, mais à les coordonner.

L'hypothèse de la nature ionique des réactions organiques va nous permettre une de ces synthèses. Elle ne résout pas le problème, mais elle a l'avantage de le poser avec une netteté accrue et d'en montrer la complexité. C'est, à notre avis, une erreur d'espérer qu'il sera possible de rendre compte de la multiplicité des faits chimiques par une hypothèse très simple ; le lecteur nous rendra cette justice que ce n'est pas notre hypothèse synthétisante qui complique, mais la nécessité de tenir compte de théories partielles disparates dont aucune ne peut être complètement abandonnée.

Nous avons postulé que les réactions organiques se font par coupures en ions des molécules réagissantes, et qu'un réarrangement de ces ions conduit aux nouvelles molécules. Le problème dont nous venons de montrer l'intérêt serait résolu si nous savions déterminer les circonstances exactes de formation de ces ions ; la mobilité d'un substituant, c'est pour nous, sa facilité d'ionisation (2). Cette ionisation peut être ou spontanée ou provoquée par le champ moléculaire émanant du réactif. Si nous adoptons cette deuxième hypothèse, l'ionisation dépendra de la facilité d'accès du réactif dont la proximité est nécessaire pour induire l'ionisation. La tendance propre de la molécule à s'ioniser est fonction de la dissymétrie de la liaison à rompre et, partant, de l'influence électrostatique des autres substituants. Enfin, l'existence d'une deuxième fonction ionisée dans la même molécule peut faciliter l'activation de la fonction étudiée, puisque la formation d'un ion multipolaire peut nécessiter une énergie moindre que celle requise pour ioniser la première fonction seule.

Voilà énumérés les trois points principaux qui retiendront notre attention ; nous n'aurons à leur ajouter que quelques faits de détail d'une moindre importance.

Chapitre premier.

Mobilité.

C'est un fait d'expérience que diverses molécules, comprenant dans leurs formules un même groupement fonctionnel, donnent, avec des facilités très diverses, les réactions caractéristiques de ce groupement. Les différences peuvent rester d'ordre quantitatif : le bromure de benzyle réagit sur l'éthylate de sodium nettement plus vite que le bromure de butyle. Mais, d'autres fois, quelques réactions assez générales d'un groupement fonctionnel font complètement défaut chez certains individus : l'aldéhyde benzoïque est sans action sur le réactif de Schiff et sur la liqueur de Fehling, alors que la plupart des aldéhydes agissent. Inversement on voit apparaître chez quelques représentants d'une fonction des réactions qui ne sont pas du tout générales : l'acide nitreux nitrose la dimé-

(2) Nous verrons que ceci n'est plus vrai pour H.

thylaniline dans des conditons où la plupart des carbures benzéniques sont inattaqués. Certaines cétones donnent avec les magnésiens des alcools secondaires par réduction, alors que les cétones ordinaires conduisent à des alcools tertiaires par addition.

Il importe dès l'abord de distinguer deux cas dans ces réactions exceptionnelles ou exceptionnellement absentes : 1° le mécanisme de ces réactions d'exception est également possible chez tous les représentants de la fonction. Il n'intéresse que le groupement fonctionnel, et non les substituants de ce groupement; 2° la réaction, n'intéressant *dans son bilan* que le groupement fonctionnel, se fait en réalité par un mécanisme différent qui fait entrer en jeu les autres substituants.

Ce n'est que dans le premier cas qu'il est légitime de tirer des conclusions sur les mobilités relatives de la fonction. Deux exemples nous aideront à comprendre qu'il est souvent nécessaire de faire des réserves.

Nous avons vu qu'il convient de considérer l'action de Cl^5P sur les cétones comme s'opérant par l'intermédiaire de la forme énolique. Dans son bilan, cette réaction :



$$R\text{-}CO\text{-}R' + Cl^5P = R\text{-}CCl^2\text{-}R' + POCl^3$$

semble n'affecter que l'oxygène cétonique. Peut-être se fait-elle sur les cétones hexasubstituées par un autre mécanisme; dans le cas ordinaire au moins la vitesse d'une telle réaction ne mesure pas la mobilité de l'oxygène cétonique, mais plutôt la facilité d'énolisation, la facilité d'éthérification de l'énol, la facilité de fixation de ClH sur l'éther de l'énol, etc. Si une acétone hexasubstituée n'agit pas, nous ne pouvons pas conclure de là que c'est son oxygène dont la mobilité est affaiblie.

L'acide sulfurique sulfone l'aniline plus facilement que le benzène; mais dans la sulfonation de l'aniline, il se fait certainement d'abord du sulfate d'aniline, puis probablement de la sulfanilide qui se transforme en acide sulfanilique. La facile sulfonation de l'aniline, bien que la réaction par son bilan soit une sulfonation de carbure benzénique, ne permet pas de conclure à la grande mobilité de l'hydrogène en para. Nous avons, d'ailleurs, d'autres raisons de penser que cet H est mobile.

Inversement, l'étude de la facilité d'une réaction peut nous montrer l'intervention d'une autre fonction, et ainsi nous permettre d'en préciser le mécanisme. C'est le cas de l'action des amines sur les aldéhydes α-bromés, étudiés par l'un de nous (Kirrmann, *Ann. Chim.* (10), t. **11**, p. 255).

Dans la suite nous tâcherons de ne faire appel qu'à des réactions vraiment spécifiques du groupement fonctionnel étudié, envisagé comme agissant seul. Toutefois, les ionisations en résonance ne seront pas considérées comme supprimant la spécificité de la réaction ; d'ailleurs en montrant les difficultés soulevées dans la classification des radicaux résonateurs, nous ferons une mise au point complète de cette délicate question.

Nombreuses sont les réactions dont on ignore le mécanisme. Elles se prêtent très mal à la comparaison des mobilités.

Méthodes de comparaison des mobilités.

De nombreuses méthodes s'offrent à l'expérimentateur. Elles dérivent plus ou moins directement de la première :

1° Mesure des vitesses de réactions dans des conditions comparables;

2° Détermination des limites dans le cas des réactions réversibles;

3° Recherche d'une réaction « différentielle », c'est-à-dire, nette avec certains homologues, pratiquement nulle avec d'autres.

L'existence théorique des réactions différentielles est contestable; si nous admettons les théories statistiques, la forme même de la courbe de répartition de l'énergie individuelle des molécules, indique qu'une réaction n'est jamais tout à fait nulle, elle est seulement infiniment lente. Au point de vue pratique, il existe des réactions différentielles. Les vitesses de réaction de certains homologues varient de un à 1.000.000; or, une réaction 10^6 fois moins rapide que celle qui est décelable après 10 minutes ne deviendrait perceptible que dans 20 ans environ, c'est-à-dire est pratiquement inexistante.

La recherche des réactions différentielles n'est qu'une application de la première méthode à des exemples bien tranchés;

4° Observation de la température de réaction commençante.

On peut poser les mêmes objections théoriques que ci-dessus. Au point de vue pratique on se contentera de repérer la température la plus basse à laquelle la réaction peut être pratiquement suivie. 100° d'écart des températures de réaction commençante représentent des vitesses de réaction 1.000 à 10.000 fois plus faibles à une même température. Certaines réactions (action du chlorure d'iode sur l'acétone en solution aqueuse) ont dans un certain intervalle un coefficient de température tel que, pratiquement nulles à T° elles sont instantanées à T + 5°. On a donc dans certains cas un seuil de température extrêmement net;

5° Action d'un défaut de réactif sur un mélange équimoléculaire de deux homologues. Il suffit d'étudier la nature des produits de réaction. La méthode a l'avantage de réaliser des conditions très comparables, mais souvent la séparation des produits de la réaction est impossible;

6° Méthode de la double fonction.

Cette méthode compare non pas deux homologues, mais deux groupements fonctionnels identiques de la même molécule. Elle réalise automatiquement l'identité des conditions expérimentales, et conduit comme nous le verrons, à une classification des radicaux dont la nature produit la dissymétrie des deux groupements fonctionnels. On peut faire agir un défaut de réactif et chercher celle des fonctions qui est attaquée en majorité. Nous exposerons des réalisations plus élégantes de la méthode.

Classification des radicaux.

Classer dans chaque fonction les divers homologues par mobilité croissante du groupement fonctionnel suivant le réactif antago-

niste, nous amènerait à construire des tableaux à double entrée. Ces tableaux peuvent être composés facilement; leur place est dans un dictionnaire de chimie; leur utilité est assez restreinte. Il n'est d'ailleurs pas du tout certain que les classifications seraient indépendantes des conditions expérimentales dans la plupart des cas. Si les questions de température et de concentration ont, en général, une influence assez faible sur la mobilité relative de deux homologues, il n'en va déjà plus de même pour les solvants.

Bien que souvent on observe une concordance satisfaisante, on rencontre aussi des inversions et même une divergence totale, où alors l'ordre des mobilités est approximativement renversé. Il y a donc souvent incompatibilité des classifications des homologues d'une même fonction tirées de leur réaction sur les divers réactifs antagonistes.

Quand les réactifs antagonistes ne sont pas trop différents, la concordance est assez bonne pour que l'on puisse, avec quelques chances de succès, prédire l'action d'un réactif A sur une molécule M_n, lorsqu'on connaît, à la fois, les mobilités relatives des molécules M sur un réactif B voisin de A et l'action de A sur quelques-unes des molécules de la série M. C'est tout ce que la chimie organique prévoit avec une bonne rigueur, et ce qui justifie la notion de fonction.

Ces prévisions, purement empiriques et étroitement limitées, ne sont pas satisfaisantes. Nous voudrions nous affranchir de ces conditions restrictives et aboutir à une plus grande fécondité des prévisions, dussions-nous perdre un peu de leur certitude.

En attendant de ramener le problème de la mobilité à l'étude de l'interaction mécanique des électrons et des protons, ce qui est le but final de la chimie, nous devons nous contenter de résultats bien plus modestes.

Tout ce que nous pouvons espérer, à l'heure présente, c'est d'établir quelques règles simples qui permettent de suivre la variation de la mobilité des fonctions connues lorsqu'on change les substituants de la molécule; en d'autres termes, la limite de nos prétentions actuelles, c'est de ramener l'étude des divers homologues à celle de l'influence des radicaux substituants sur la mobilité d'une fonction. Nous aurons fait alors une généralisation intéressante puisque le nombre des radicaux organiques est très inférieur à celui des molécules. Enfin, nous nous acheminerons vers le problème général, car tout radical peut être décomposé en radicaux plus simples, et de ceux-ci on descend progressivement à l'atome qui serait ainsi atteint d'un point de vue expérimental.

Il est toutefois indispensable d'avoir une idée directrice pour coordonner les diverses formes de l'influence des radicaux, et de ne pas tomber dans l'empirisme. C'est ce que l'on a tenté de faire; il en résulte les diverses théories que nous allons étudier.

Avant de les énumérer, faisons remarquer que la méthode n'a de valeur que si les propriétés des radicaux, envisagées dans ces théories, sont propres à ces radicaux, c'est-à-dire, indépendantes de la fonction dont on considère la mobilité, et si ces propriétés à défaut d'être mesurables, sont du moins comparables entre elles

additives et substitutives. Nous constaterons que ces conditions ne sont que très imparfaitement réalisées malgré tous nos efforts pour aplanir les plus grosses difficultés soulevées par la méthode.

Théories stériques.

Dans l'ordre stérique, nous retiendrons trois genres de considérations :

1° L'influence spatiale des substituants sur l'accès d'un réactif vers le groupement fonctionnel (empêchement stérique);

2° L'influence de la grandeur de la molécule sur la probabilité de choc efficace (concentration fonctionnelle);

3° L'influence stérique des radicaux sur les déformations éventuelles de l'octet (perturbation de l'influence α).

Empêchement stérique. — Cette théorie dit qu'il y a lieu de tenir compte pour les vitesses et même les possibilités de réaction de la forme géométrique des molécules. L'espace qui entoure le groupement fonctionnel peut être divisé en deux régions. Dans la première le rayon visuel ne rencontre aucun atome appartenant à la molécule, dans l'autre il est arrêté par l'un de ses atomes. Si l'espace libre est prépondérant, on dit que l'empêchement stérique est faible, dans le cas contraire il est grand. Une réaction est donc d'autant plus facile que l'empêchement stérique est plus faible; la vitesse de réaction diminue lorsque, toutes choses à peu près égales d'ailleurs, on augmente l'empêchement stérique en changeant quelques substituants.

Si, d'ailleurs, l'empêchement stérique devient tel que les ramifications de la molécule forment autour du groupement fonctionnel un écran presque parfait, la réaction est complètement entravée.

L'empêchement stérique peut être évalué grossièrement par des modèles mécaniques, réalisation spatiale des schémas de Le Bel et Van't Hoff.

Concentration fonctionnelle. — On peut sans grande erreur affirmer que l'empêchement stérique des radicaux linéaires un peu longs est à peu près indépendant de leur longueur. Cependant lorsqu'une rencontre se produit entre la molécule considérée et une molécule du réactif antagoniste, la probabilité que le choc soit efficace diminue avec la grandeur de la molécule. En effet, plus la molécule est longue, plus la rencontre a des chances de se faire en un point défavorable. Il y a lieu de tenir compte de cette remarque lorsqu'on compare les vitesses de réaction de divers homologues à des concentrations équimoléculaires; toutes choses égales d'ailleurs, la molécule la plus lourde est défavorisée.

Il est difficile de représenter le phénomène par un coefficient. Nous dirons comment on peut en tenir compte dans une certaine mesure.

Perturbation de l'influence α. — Nous définirons un peu plus loin l'influence α, et nous en donnerons une interprétation dans l'hypothèse de la déformation de l'octet. On conçoit dès maintenant que la nature stérique des substituants peut ou permettre ou entraver une déformation éventuelle du tétraèdre dont les sommets reçoivent les doublets électroniques.

Théorie de la capacité affinitaire.

C'est l'une des plus simples parmi les théories faisant appel à la notion d'affinité variable. On suppose que l'affinité d'un atome de carbone est constante, mais n'est pas également répartie entre ses quatre substituants. Ceux qui accaparent une forte dose d'affinité sont dits de forte capacité affinitaire; les autres radicaux ont des capacités affinitaires moyennes ou faibles. Il s'ensuit que si nous considérons un substituant toujours le même, sa mobilité sera d'autant plus forte que les autres radicaux accapareront pour eux la plus forte dose d'affinité, c'est-à-dire auront une plus forte capacité affinitaire.

Trois substituants de forte capacité affinitaire rendront le quatrième très mobile sauf s'il a lui aussi une forte capacité affinitaire, ce qui rétablirait la symétrie des valences. Les capacités affinitaires peuvent donc être non pas mesurées, mais comparées; la théorie permet une classification des radicaux.

D'autres théories encore qui supposent l'affinité des atomes de carbone d'une chaîne, variable de l'un à l'autre, ont été proposées. Elles sont d'un emploi moins commode, et se rattachent plus ou moins, au langage près, à la théorie suivante.

Théorie de la polarité induite alternée.

Cette théorie veut que l'introduction dans une molécule d'un nouveau substituant ait pour effet de donner alternativement, aux atomes de carbone consécutifs, des tendances positives et négatives. Le mot tendance n'est pas pris en général dans le sens bien défini que nous lui avons donné et que nous préciserons plus loin. Pour certains auteurs, une tendance positive veut dire une mobilité accrue de H; pour d'autres, c'est une mobilité accrue de OH; d'autres appellent cela une tendance négative. Peu ont cherché à voir si les mobilités de H et de OH marchent de pair ou varient en sens inverse. Ce sur quoi on est d'accord, c'est le fait que lorsqu'une molécule contient quelque part dans la chaîne un substituant à forte influence (NO^2, COOH, C^6H^5) les mobilités de H (ou de OH) sur les carbones de la chaîne doivent être alternativement plus fortes ou plus faibles que les mobilités observées sur des molécules moyennes (carbures ou alcools aliphatiques).

Théorie des groupements négatifs.

On appelle groupements négatifs des groupements tels que: COOR, CO, CN, NO, NO^2, SO^3H, etc., qui confèrent à l'hydrogène du carbone voisin une mobilité spéciale.

On n'a pas tardé à s'apercevoir que tous les radicaux dits négatifs contiennent une liaison multiple en α, et l'on a peu étudié l'influence des atomes négatifs (Cl, Br) sur la mobilité de H, ce qui est une lacune.

Par contre on a adjoint aux groupements négatifs les radicaux hydrocarbonés contenant eux aussi une liaison multiple en α:

C≡CH, $CH=CH^2$ et même C^6H^5 (contenant, dans l'hypothèse de Kékulé, une double liaison en α). Cette assimilation est illégitime comme nous le verrons.

Comme on constate que les trois nitrophénols sont tous plus acides que le phénol, on conclut que la présence du radical négatif NO^2 renforce l'acidité quelle que soit sa place par rapport à l'oxhydrile. On n'hésite pas alors à conclure que les radicaux négatifs renforcent la mobilité de H quelle que soit sa position dans la molécule. Le fait est exact, mais il conviendra de l'interpréter.

Examen critique des théories exposées.

Nous allons examiner les théories ci-dessus à un triple point de vue :

1° L'exactitude des faits sur lesquels elles s'appuient;

2° Leur commodité et leur fécondité.

3° Leur valeur théorique.

a) Empêchement stérique. — La nécessité expérimentale d'admettre l'influence d'un empêchement stérique n'est pas douteuse. Il est facile de trouver des exemples nets de réactions se faisant avec des vitesses nettement différentes, bien que les molécules comparées ne présentent pas de différence pouvant expliquer suffisamment par une autre théorie les phénomènes observés.

Un exemple particulièrement suggestif est celui des isomères *cis-trans* dans les chaînes fermées. Les réactions de l'α-métylcyclohexanol *cis* sont nettement plus lentes que celles de l'isomère *trans* : or nous n'avons là que les mêmes radicaux, à la même position par rapport à l'oxhydrile. C'est assez dire que ni la capacité affinitaire, ni la polarité induite, ni les radicaux négatifs ne peuvent être tenus pour responsables de la passivité du dérivé *cis*.

De même les alcools *n*-butylique primaire et isobutylique ne diffèrent que par la substitution d'un groupe isopropyle à un groupe propyle. Ces groupes ne sont pas négatifs. Leur capacité affinitaire a été trouvée trop peu différente pour être classée à coup sûr l'une par rapport à l'autre. Or, qu'il s'agisse de ClH ou de CH^3COOH, l'éthérification de l'alcool ramifié est nettement plus lente. N'allons pas accuser la polarité induite, dont les effets s'exerceraient en sens contraire sur les deux éthérifications envisagées.

Il est au contraire facile de montrer au moyen de modèles mécaniques que l'encombrement de CH^3 en α est important, mais que dans le cas des chaînes fermées il est considérablement plus notable en *cis* qu'en *trans*.

Malgré la netteté de ces cas typiques, il est le plus souvent presque impossible de distinguer expérimentalement l'empêchement stérique des autres influences. Swarts a longuement discuté cette question (2e Conseil de Chimie Solvay).

Un critérium serait d'ailleurs le suivant : si la variation de vitesse de réaction est due uniquement à l'effet stérique, elle doit être du même ordre de grandeur pour deux réactions inverses et ne pas influer beaucoup sur l'équilibre. Ainsi les cyclohexanols *cis* difficiles à éthérifier conduisent à des éthers malaisément saponifiables.

L'empêchement stérique doit réagir à la façon d'un catalyseur négatif.

Une antre difficulté réside dans le fait suivant. Même si l'effet nous paraît certain, l'expérience ne nous donne aucun moyen d'évaluer quantitativement l'empêchement stérique : les vitesses de réaction ne peuvent, en effet, pas être reliées mathématiquement aux encombrements des radicaux. Par contre, les modèles mécaniques constituent un excellent moyen de contrôle des resultats expérimentaux attribués à l'effet stérique. Ces vérifications sont toutes qualitatives. Il est facile de voir que l'empêchement stérique n'est pas additif, qu'il n'est pas une propriété immuable des radicaux.

Supposons d'abord, ce qui n'est pas, ceux-ci indéformables. Un radical occupe un certain angle solide A. S'il existait seul, la molécule antagoniste disposerait d'un angle solide $4\pi - A$. Avec trois radicaux semblables, l'espace libre serait encore $4\pi - 3A$. Si A est petit, les angles solides libres sont peu différents. Mais supposons que le réactif antagoniste ait besoin pour réagir d'un angle solide libre assez considérable. Dans le premier cas, il ne sera gêné d'aucune façon, mais il n'en sera plus de même dans le second. En effet, l'encombrement des trois radicaux n'est pas localisé sur un cône de révolution qui laisserait libre une vaste portion de l'espace ; il est réparti sur trois cônes plus ou moins réguliers qui laissent entre eux des lacunes. Pour que la réaction ait lieu, il faut qu'une de ces lacunes soit assez développée pour donner accès au réactif. Or la symétrie tétraédrique du carbone rend ces lacunes le plus petit possible, et l'empêchement stérique sera surtout sensible sur les carbones trisubstitués, même si l'effet individuel de chacun des substituants est faible.

D'autre part, les atomes très petits ne verront pas, en général, leur réactivité fortement modifiée par l'empêchement stériqne. Les lacunes laissées par les autres substituants, si encombrants soient-ils, seront toujours suffisantes pour leur livrer passage.

Enfin, la présence de plusieurs radicaux sur le même atome de carbone oblige certainement chacun d'eux à se déformer plus ou moins suivant l'influence purement stérique des autres. On connaît des dérivés symétriqnes CR^4, contenant quatre radicaux dont chacun occuperait seul presque la moitié de l'espace.

Le non-additivité de l'empêchement stérique, l'impossibilité de calculer même approximativement la grandeur de ses effets, sont un obstacle très gênant dans l'application des autres théories.

Même si l'empêchement stérique d'un radical semble très faible, nous ne pourrons négliger le phénomène dès qu'il existera côte à côte deux radicaux semblables. Il nous faudra donc renoncer à l'additivité pratique des autres effets même si nous avons de bonnes raisons théoriques de l'admettre. Pour étudier les autres effets des radicaux, il nous faudra ou bien ne retenir que les molécules dénuées d'émpêchement stérique notable, ou bien les réactions dans lesquelles ce facteur ne joue aucun rôle. Heureusement il en existe quelques-unes.

Les autres effets stériques que nous avons signalés sont moins importants. En ce qui concerne la *concentration fonctionnelle*, les

effets ne sout prépondérants que chez les longues molécules linéaires. Dans les cas extrêmes, l'effet présent ne peut que multiplier ou diviser les vitesses de réaction par des facteurs peu différents de l'unité. Il n'y aura donc lieu d'en tenir compte que si les procédés de mesure sont assez sûrs pour permettre de tirer des conclusions sérieuses de comparaisons de vitesses de réaction, très voisines C'est rarement le cas.

Enfin les *perturbations stériques de l'influence* α, si leur sens peut quelquefois être prévu, ne constituent pas moins à l'heure actuelle le plus infranchissable obstacle à la prévision des réactions. Nous ne sommes pas pas éloignés de croire que c'est cependant de ce côté que viendront les résultats les plus intéressants.

b) *Capacité affinitaire.* — La nature même de la théorie nous interdit d'en discuter l'exactitude ; nous n'avons, en effet, aucun moyen de mesurer la part d'affinité accaparée par un radical. Nous jugerons donc uniquement la valeur pratique et la valeur théorique.

La fécondité de la théorie est incontestable. C'est même certainement la seule dont l'application soutenue ait conduit à un faisceau solide de résultats. Les beaux travaux de M. Tiffeneau et de ses élèves en sont la preuve. Non seulement de nombreuses expériences, permettant les recoupements nécessaires, ont conduit à des classifications compatibles des radicaux, mais encore les prévisions synthétiques déduites de ces classifications sont expérimentalement réalisées.

Un point du problème de la prévision des réactions est résolu. Ce n'est qu'un point, car nous montrerons que la capacité affinitaire n'est pas une notion légitime, et qu'elle doit être remplacée par celle d'effet α. Cet effet α est la résultante de deux ou trois facteurs qui, s'il s'ajoutent d'une façon quasi arithmétique dans les expériences de M. Tiffeneau, peuvent, dans d'autres cas, changer de signe, c'est-à-dire ou agir tous en sens inverse, ou s'ajouter algébriquement, les uns s'inversant, les autres gardant leur signe. En effet, M. Tiffeneau a d'une part toujours considéré la mobilité de substituants négatifs, d'autre part il a peu étudié les radicaux prétendus négatifs.

Enfin, l'additivité pure et simple de l'action des substituants n'est qu'approximative, les facteurs de cette action ne possédant individuellement la propriété d'être additifs que d'une façon approchée.

Au point de vue théorique, la notion de capacité affinitaire ne peut se soutenir. Si nous rangeons les radicaux phényliques par capacités affinitaires décroissantes, il se trouve que la classification coïncide avec celle par aptitudes migratrices décroissantes ; il est difficile d'admettre que les radicaux se détachent d'autant plus facilement qu'ils sont plus solidement attachés. Il est vrai qu'on pourrait faire un autre raisonnement : les radicaux de forte capacité affinitaire sont au point de vue de l'affinité du carbone qu'ils substituent les plus ambitieux. S'il ne leur est permis de satisfaire leur affinité, ils s'en trouvent plus gênés que les autres et migrent de préférence pour satisfaire leurs exigences à un autre niveau de

la molécule. Ce point de vue, plus philosophique que scientifique, pourrait à la rigueur se soutenir, mais il est en désaccord avec ce fait que, parmi les radicaux aliphatiques, les aptitudes migratrices se placent en ordre inverse de celui des capacités affinitaires. D'ailleurs, dans tous les cas, les classifications par aptitude migratrice présentent quelques incompatibilités.

Disons enfin que la théorie de l'affinité variable, bien qu'elle ait conduit Werner et son école a de magnifiques résultats, a contre elle un argument physico-chimique important : elle est incompatible avec les théories électroniques de l'atome dont les principes, sinon les détails, sont universellement admis, et les efforts d'ailleurs fructueux de Pauli pour concilier les deux thèses ne nous ont que partiellement convaincus.

c) *Polarité induite alternée.* — Ici, lés faits sont très contestables. Nous n'avons jamais pu trouver d'exemple d'alternance dans les propriétés chimiques des représentants d'une série homologue, ni dans l'interaction d'une fonction sur une autre avec la distance dans la chaîne. Les seuls cas d'alternance observés sont relatifs aux effets α et β. Même ici les exemples sont d'ailleurs assez rares.

Dans le noyau benzénique, la similitude des propriétés des dérivés ortho et para, différentes en général de celles des isomères méta, d'autre part en chimie aliphatique les alternances des points de fusion des acides gras et de quelques autres composés linéaires, ont été les principaux arguments en faveur de l'alternance.

Le premier argument est à retenir, bien que le point de vue doive être quelque peu modifié. Quant au second qui intéresse le côté structural des molécules à l'état solide seulement, il perd toute valeur du fait qu'il n'est corroboré par aucune alternance de propriétés chimiques ni même de propriétés physiques relatives aux états liquide et gazeux.

Toutefois, nous avons des exemples très nets d'influence α. L'un des moins discutables est celui de l'influence α du groupe éthoxyle sur la mobilité des halogènes (éthers chlorométhyliques). L'influence β des deux atomes d'oxygène du chloracétate d'éthyle s'exerce nettement en sens inverse puisque le chlore y est particulièrement stable. D'ailleurs en α, l'influence se manifeste comme celle de l'éthoxyle, car le chlore de l'éther chlorocarbonique est très mobile.

Le chlore est plus mobile dans le chlorure de benzyle que dans un éther primaire saturé aliphatique. il est par contre nettement moins mobile dans le chlorure de phényléthyle primaire que dans ces chlorures aliphatiques. Il y a là aussi un commencement d'alternance.

Mais nous n'avons jamais pu trouver aucun exemple net de polarité alternée s'étendant jusqu'en γ (si nous exceptons d'une part ies chaînes non saturées, d'autres part l'effet du chlore dans le radical CCl^3). Jamais il ne nous a été permis d'affirmer que l'influence d'un substituant se faisait en α et en γ dans le même sens, opposé à celui de l'influenee en β. Dans le noyau benzénique lui-même dont les actions en ortho et en para sont très proches, il n'y a pas tou-

jours des actions de sens contraire en méta. Souvent (c'est le cas de l'action de NO^2 sur l'acidité des phénols) les trois places assurent au substituant des actions nettement de même sens. Nous verrons d'autre part, que les édifices rigides comme le noyau benzénique, sont ceux qui se prêtent le mieux à la transmission de l'influence. Dans les chaînes ouvertes, il n'y a le plus souvent pas même d'inversion entre le sens de l'effet α et celui de l'effet β.

Puisque nous n'observons pas expérimentalement le phénomène, nous devons rejeter définitivement le dogme de l'alternance, ou tout au moins supposer qu'à un phénomène alterné d'amplitude si rapidement décroissante que son action ne dépasse pas la position β, se superpose un phénomène de sens constant plus lentement amortissable. La théorie est certainement stérile et même dangereuse, puisque fausse dans la presque unanimité des cas (1).

Il est curieux d'ailleurs de remarquer que la théorie paraît si séduisante avec les hypothèses électroniques, que nous-mêmes ne l'avons abandonnée qu'après avoir épuisé toutes les hypothèses susceptibles de la concilier avec les faits. Nous la discuterons un peu plus loin du point de vue théorique, et nous expliquerons les causes de son impuissance.

Retenons toutefois qu'il existe une influence α, irréductible semble-t-il jusqu'ici, aux autres effets et, dans des cas exceptionnels, une influence β, irréductible elle aussi, aux autres effets, s'exerçant elle-même en sens inverse de la première. Ce résultat expérimental est tout ce que nous retiendrons d'une théorie caduque.

d) *Théorie des groupements négatifs.* — Au point de vue de la généralité de leur application, ces théories sont excellentes. Les radicaux dits négatifs facilitent d'une façon absolument constante la mobilité de l'hydrogène en α. Leur effet est sensiblement additif au point que l'on peut prévoir le nombre de ces radicaux nécessaire pour obtenir soit la formation d'un dérivé sodé par le sodium soit par la soude, soit par les carbonates. De même on prévoit le nombre des radicaux négatifs nécessaires pour provoquer la pseudomérie ou la desmotropie par migration réversible de l'hydrogène rendu mobile ; il en est de même pour l'action des diazoïques, du chlorure de sufuryle, etc.

On sait ainsi qu'un seul radical NO^2 suffit pour provoquer la pseudomérie, qu'un CO et un COOR provoquent la desmotropie, qu'un seul CO suffit pour provoquer la sodation par l'amidure de sodium ; un CO et un C^6H^5 suffisent pour provoquer la chloruration par le chlorure de sulfuryle, etc.

La théorie est donc extrêmement féconde. Pourtant sa valeur intrinsèque est faible.

D'abord la dénomination radical négatif est mauvaise. Nous n'en voulons comme preuve que le manque de netteté dans la définition et le désaccord qui en résulte entre les auteurs. Henrich (1900) après plusieurs autres donne la définition suivante : sont négatifs tous les radicaux qui rendent substituables par du sodium des

(1) Des expériences d'Ingold (*Chem. Soc.*, 1930, p. 1037) montrent qu'il n'existe pas d'alternance dans les effets des 5 premiers radicaux linéaires.

atomes d'hydrogène voisins. Par contre Vorländer nomme négatifs les substituants « de première classe », tels que OH, NH^2, les halogènes qui orientent la nitration en ortho et para, tandis qne sont positifs le groupes COOH, CN, SO^3H, NO^2, orientant en méta.

Le vice de raisonnement est double : 1° On a été frappé particulièrement par le remplacement au moyen de sodium, rare en chimie organique, et on a attaché moins d'importance à la mobilité nettement accrue également par rapport au chlore. C'est pour cela qu'on a nommé « acidité » la mobilité accrue. 2° On n'a pas suffisamment porté son attention sur la position du substituant. Les halogènes, les plus typiques sinon les seuls incontestables des substituants négatifs, forment bien des acides, mais surtout par liaison directe (ClH, BrH), alors que l'acidité qu'ils produisent par effet α est très faible (ClOH, BrOH). Il est évident que ce n'est pas à ClOH qu'on a pensé en parlant de la négativité du chlore. Or c'est d'effet α qu'il s'agit le plus souvent dans le cas de l'hydrogène mobile, presque toujours même si l'on excepte le noyau benzénique. En insistant sur l'effet de l'halogène dans les acides chloracétiques on s'éloigne également, mais dans l'autre sens cette fois-ci, de l'effet α.

Le mot négativité n'est donc pas du tout justifié par le caractère propre du radical envisagé et guère davantage par les effets qu'il produit sur l'hydrogène.

Henrich avait d'ailleurs remarqué avec toute la clarté désirable que la condition à peu près nécessaire et suffisante pour qu'un radical soit « négatif », c'est qu'il possède des liaisons multiples. Vorländer, qui a introduit le terme plus correct « groupes réactifs » pour les groupes non saturés, et qui a compris l'importance de la position α, a également fait remarquer qu'un *atome* non saturé avait une action analogue à celle d'une liaison multiple.

Quant à l'acidité des acides ROH dans lesquels R est un radical dit négatif, elle est due, conformément aux idées de Kossel, à la charge positive et au volume de l'ion central de R. A ce premier effet se superpose celui des liaisons multiples en α qui peuvent agir aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique.

La coordination féconde des faits expérimentaux qu'on doit à la théorie de la négativité conserve toute sa valeur, mais il faudra beaucoup préciser les notions qui sont à sa base avant de faire de nouveaux progrès dans cette voie.

Nous verrons d'ailleurs qu'on doit considérer la liaison de deux radicaux négatifs (dans le sens que nous donnons à ce mot, c'est-à-dire terminés par des atomes à octets resserrés) comme très stable. La liaison de deux radicaux positifs ou celle d'un radical positif à un radical négatif sont au contraire lâches.

Or s'il est un radical que nous puissions qualifier de positif (dans notre sens), c'est bien CCl^3 (nous en préciserons les raisons). C'est un fait que la liaison de CCl^3 à CO ou à COOH est extrêmement faible. Ceci ne nous permet pas de déterminer le signe des radicaux dits négatifs.

Parmi les radicaux dont le signe est certainement négatif, citons Cl et OH. Or le chlore est extrêmement mobile dans ClCOOR, ClCOR, $ClNO^2$, $ClSO^3H$, ClCN, etc. Le groupe OH, moins négatif, est

aussi moins mobile. Toutefois, l'acide carbonique et ses monoéthers sont inconnus parce que trop instables ; les acides sulfurique et nitrique perdent leur oxhydryle vis-à-vis du benzène, les acides organiques le perdent vis-à-vis des alcools (et non le contraire), etc.

Enfin, voyons comment se comportent les radicaux prétendus négatifs liés ensemble. NO^2-NO^2 est si instable qu'il se dissocie. Les dicétones α, les cyanures d'acide, l'acide oxalique se coupent avec une extrême facilité. *En dehors de leur action sur la mobilité de l'hydrogène en α, les radicaux dits négatifs se comportent comme extrêmement positifs.* Nous verrons en particulier qu'ils se comportent vis-à-vis du chlore en α, comme des radicaux positifs.

Toutefois ce n'est pas leur caractère positif qui fait naître la mobilité de l'hydrogène en α ; le radical CCl^3, plus positif qu'eux, n'a aucun effet de ce genre. C'est la présence d'une double liaison qui rend l'hydrogène mobile, grâce à sa position et au sens de sa dissymétrie.

Nous désignerons désormais les radicaux prétendus négatifs sous le nom de *résonateurs*, que nous justifierons plus loin.

Nous en distinguerons deux groupes : les résonateurs *positifs* qui ne mobilisent que l'hydrogène en α, et les résonateurs *amphotères* qui mobilisent en α à la fois l'hydrogène et le brome.

Parmi les premiers, citons NO^2, SO^3H, CO, COOR, CN, etc.

Parmi les seconds C^6H^5, $CH^2{=}CH$-, $CH{\equiv}C$-, etc.

Quand l'atome terminal est du carbone, sa tendance dans les résonateurs positifs est positive, celle de C^6H^5 est négative, celle de $CH^2{=}CH$ n'a pas été déterminée avec netteté à notre connaissance, enfin celle de $CH{\equiv}C$ semble être positive.

CHAPITRE DEUXIÈME.

Les théories précédentes et le point de vue iono-électronique.

Les diverses théories de la mobilité que nous avons résumées ci-dessus sont, à des degrés bien divers, susceptibles d'être interprétées dans l'esprit de notre théorie ionique. En particulier, l'empêchement stérique dont la nature est toute géométrique semble n'avoir que des rapports très lointains avec les conditions électrostatiques de la réaction. Aussi n'avons-nous pas la prétention de l'expliquer, au contraire, nous nous en servirons sous sa forme géométrique pour interpréter le mécanisme de quelques influences électrostatiques, et nous étudierons ses répercussions sur les trois phases que nous envisageons dans une réaction : induction de l'ionisation, séparation des ions primitifs, union des nouveaux ions. Par contre, nous ramènerons toutes les autres théories à des effets électrostatiques.

L'empêchement stérique. — Pour qu'une réaction s'accomplisse, il est tout d'abord nécessaire que les molécules antagonistes s'ioni-

sent. Or, comme nous l'avons dit dans notre précédent mémoire, elles ne peuvent le faire spontanément comme le font les sels dont les ions sont unis par des électrovalences. En dehors des cas exceptionnels où les molécules organiques s'ionisent au sens d'Arrhénius, l'ionisation doit être provoquée soit par une source d'énergie externe (photocatalyse), soit par un catalyseur, soit par le réactif antagoniste. Nous n'envisagerons que ces deux derniers cas très voisins.

Pour que l'ionisation ait lieu, il faut que la molécule inductrice (catalyseur ou réactif antagoniste) puisse s'approcher très près de la fonction à ioniser. L'empêchement stérique doit avoir un effet notable sur cette condition. Il faut ensuite que l'ion qui doit se détacher du reste de la molécule ne voie pas sa migration entravée, par les substituants de cette molécule. Ici l'effet est souvent faible. En effet, si l'ion migrateur est petit, il lui faut pour passer, une lacune négligeable; s'il est au contraire gros, il a déplacé les radicaux voisins pour se faire une place, et ceux-ci ne peuvent guère se refermer autour de lui. Quant au troisième phénomène, celui de la soudure des nouveaux ions, il est essentiellement conditionné par l'empêchement stérique dans le cas où les ions antagonistes nouveaux sont plus gros que l'ion primitif. Si le voisinage du pôle libre de l'un des ions est très encombré, les ions nouveaux ne pourront pas s'engager dans la lacune que le départ de l'ion primitif a laissée libre et qui a pu se resserrer depuis son départ. L'ion primitif aura de fortes chances de neutraliser à nouveau le pôle encombré et de redonner le réactif initial; il n'y aura pas réaction.

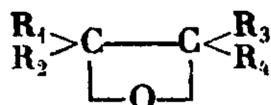
Au point de vue expérimental, il est à peu près impossible de dégager l'effet de l'empêchement stérique sur l'induction de l'ionisation de son effet sur la possibilité de soudure des nouveaux ions.

Dans le cas d'une catalyse homogène, il est légitime de supposer que, quelquefois, le rôle du catalyseur est d'induire l'ionisation. C'est donc le premier effet de l'empêchement stérique qui intervient. Cette manière de voir semble en bon accord avec les faits expérimentaux. De nombreuses réactions sont catalysées par la présence d'ions H ou OH. Or ces ions peuvent se solvater et prendre des dimensions très variables avec la nature du solvant. Si dans un solvant les ions restent petits et si, d'autre part, l'effet de l'empêchement stérique sur la soudure des nouveaux ions est faible, la catalyse sera à peu près indépendante de l'encombrement. Si, au contraire, les ions catalysants solvatés sont gros, l'empêchement stérique jouera un rôle considérable vis-à-vis des vitesses de réaction.

L'influence d'un empêchement stérique sur la soudure est incontestable. En effet, on connait nombre de réactions catalysées dans lesquelles A réagit sur B et sur B′, A′ réagit encore sur B mais plus sur B′; il faut en conclure que A′ et B′ s'ionisent aussi bien que A et B, mais que leurs ions ne peuvent pas s'unir (Ethérification d'un alcool tertiaire par un acide R^3CCO^2H).

Une conclusion importante de notre manière de voir est celle-ci: Echappe à l'empêchement stérique, toute réaction dont l'induction

est purement énergétique (provoquée par la chaleur seule ou par un rayonnement), pourvu que l'on soit assuré que la soudure des ions peut toujours se faire. Nous n'avons pas de bons exemples en ce qui concerne les réactions d'échange, parce que nous n'avons pas de critère absolu du second point. Mais certaines transpositions satisfont aux conditions exigées, par exemple le réarrangement des oxydes d'éthylène :



La coupure de la liaison de l'oxygène pontal sous l'influence de la chaleur est indépendante de l'empêchement stérique, et après cette coupure, la migration d'un radical est obligatoire. Nous ne pouvons dire que cette migration échappe en tous les cas à l'empêchement stérique, mais ce qui est certain, c'est que le sens de la coupure n'en dépend pas.

Dans ce cas, le gros obstacle habituel, la non-additivité de l'empêchement stérique, ne gêne pas du tout la classification des radicaux, et nous devons nous attendre à la trouver particulièrement homogène, ce que l'expérience a très bien vérifié.

En ce qui concerne la déshydratation thermique des glycols, il semble que l'empêchement stérique joue aussi un rôle tout-à-fait secondaire, mais il n'en est plus du tout de même quand la déshydratation se fait par l'acide sulfurique; aussi les classifications tirées de chacun des deux derniers phénomènes ne sont-elles pas toujours compatibles.

Les belles expériences de M. Tiffeneau apportent donc une certaine confirmation de nos hypothèses sur l'influence stérique dans les diverses étapes de la réaction.

Polarité induite. — Pour donner une interprétation ionique à ces phénomènes, il importe de préciser d'abord le sens des mots *positif et négatif* et d'en fixer la signification électronique.

Considérons une covalence entre deux atomes A et B; le doublet qui constitue la liaison n'est pas, en général, à égale distance entre A et B. Supposons la plus près de A.



Quelle que soit en réalité la position ou le mouvement de ce doublet de liaison, nous raisonnerons sur cette image, certainement fausse, dans la conviction qu'une connaissance future des paramètres électroniques permettra, par un changement de langage, de conserver une partie au moins de nos conclusions. Il suffira pour cela qu'une théorie nouvelle maintienne deux choses : une relation entre les électrons de liaison et la *direction* définie par les deux atomes reliés, et un *paramètre* quelconque *de longueur*, remplaçant notre distance du doublet à un atome (1).

(1) Si par exemple nous adoptons le système déjà suggéré qui considère les liaisons entre les noyaux comme dus à l'évolution de deux

La place que nous attribuons au doublet ne correspond évidemment pas à une position fixe, mais à une position moyenne dans les oscillations dont la molécule est le siège. On peut espérer que les spectres infrarouges et aussi l'effet Raman qui semble en dériver directement, nous permettrons un jour de préciser ces oscillations des liaisons de valence.

La facilité d'ionisation doit dépendre, à la fois, de la dissymétrie de position des électrons de valence et de l'amplitude des oscillations.

Cette amplitude peut être augmentée par la proximité d'un réactif, ou d'un catalyseur.

Il est naturel de situer les électrons du côté de A si la coupure a tendance à se faire dans le sens A^-, B^+, où les électrons se fixent sur le noyau A. C'est dans ce sens que le complément critique d'énergie doit être le plus faible.

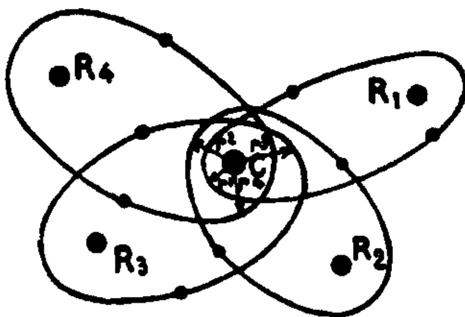
Dès lors, il est légitime de donner le nom d'atome à tendance négative ou à polarité négative à celui qui tend à devenir l'ion négatif. Nous conservons ainsi aux halogènes par rapport au carbone une polarité négative en représentant la liaison par ce schéma : $C \quad :\ddot{\underset{..}{Cl}}:$

Nous pouvons alors définir une polarité nulle d'après la classification des éléments : c'est la polarité de l'atome de carbone. Encore cette polarité du carbone varie-t-elle dans certaines limites en fonction des autres atomes qui lui sont liés. La symétrie parfaite

électrons sur une trajectoire commune entourant ceux-ci :



l'octet du carbone prend l'aspect ci-dessous :



ou une figure construite avec la seconde espèce de trajectoires.

Nous retrouvons de toute façon les deux caractéristiques; une direction: celle des lignes qui lient C aux noyaux R_1, R_2, R_3, R_4; des paramètres de longueur; par exemple les distances de C aux périhélies r_1, r_2, r_3, r_4 des 3 trajectoires. Tous nos raisonnements tiennent donc avec ce modèle qui est peut être moins éloigné de la réalité.

semble réalisée dans le diamant où nous trouvons la neutralité idéale. Elle correspond à une distance de 1,54 angström entre deux atomes de carbone. Il semble d'ailleurs que le CH^2 situé près du milieu d'une longue chaîne jouisse d'une symétrie et d'une neutralité suffisantes pour nous servir de base pour une définition expérimentale, malgré l'effet des deux atomes H. Les longueurs de chaîne déterminées par les rayons X semblent en effet être compatibles avec une distance bien voisine de 1,5 Å.

Nous appellerons carbones positifs ceux qui seront plus loin des électrons de leurs octets que cette distance, et négatifs ceux qui en sont plus rapprochés. Il est donc possible de définir une polarité nulle et des polarités positives et négatives. En général, la définition du zéro n'a qu'un intérêt secondaire, et c'est seulement la différence des polarités qui est importante. Quoi qu'il en soit, notre hypothèse permet des conclusions.

Une liaison se rompt presque toujours de façon que les atomes primitivement liés prennent des signes déterminés par leur polarité relative; le plus négatif des atomes devient l'ion négatif.

Quant aux polarités absolues, nous avons constaté que la liaison de deux atomes négatifs est solide, puisqu'il faut de grandes oscillations pour éloigner le doublet de l'un ou de l'autre des atomes; la liaison d'un atome positif à un atome négatif est plus lâche, puisqu'un faible déplacement des électrons peut suffire pour séparer le doublet de l'atome positif; enfin, la liaison de deux atomes positifs est lâche également.

Nous avons jusqu'ici, pour la commodité du langage, confondu la polarité d'un atome avec la polarité de la liaison à ioniser, c'est-à-dire la distance de cet atome au doublet de covalence qui constitue cette liaison. Cette confusion n'est que grossièrement légitime, car pour un même atome polyvalent (le carbone par exemple) les polarités des différentes liaisons ne sont pas égales. Aux quatre valences d'un atome de carbone asymétrique, correspondent, en général quatre polarités inégales (*fig.* 1). Il faut admettre aussi que les lignes de valence font entre elles des angles variables qui s'écartent plus ou moins de 109°,30, angle de deux axes du tétraèdre régulier.

Nous avons vu (1er mémoire) que c'est la position de l'atome dans

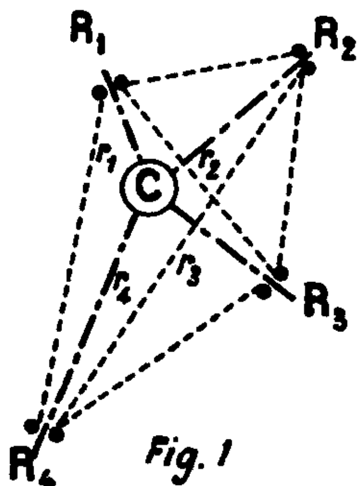


Fig. 1

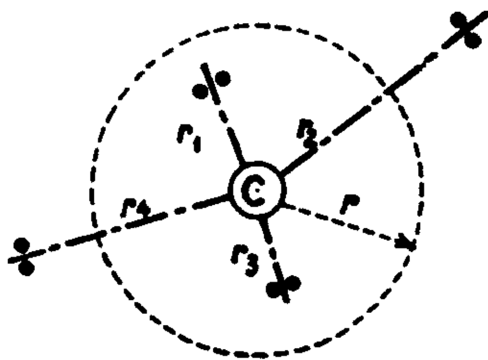


Fig. 2

le système périodique qui définit sa tendance, c'est-à-dire sa polarité moyenne. Ainsi O est négatif par rapport à N et N par rapport à C. Les effets des substituants exigent une certaine latitude de variation dans la polarité d'un atome, mais cette latitude ne semble pas conduire, en général, à des inversions de la polarité relative. Ainsi, O sera toujours négatif par rapport à C. Dans certains cas seulement il est nécessaire d'envisager cette inversion, par exemple lorsqu'un carbone est lié à un azote particulièrement peu négatif comme cela arrive dans NO^2. Alors nous avons $C^{(-)}$-$N^{(+)}O^2$. Si la polarité relative de C-O est invariable, il n'en est peut-être pas de même pour C-S. Le noyau S de même charge que O, est plus gros et par conséquent moins négatif. Une inversion peut donc être envisagée dans ce cas aussi bien que pour C-N.

Considérons un atome de carbone tétrasubstitué $CR_1R_2R_3R_4$. Nous savons qu'en général les doublets qui unissent C aux quatre radicaux se trouvent à des distances différentes de C. Les quatre doublets sont au sommet d'un tétraèdre irrégulier. Nous pouvons remplacer par la pensée ce tétraèdre irrégulier par un tétraèdre régulier possédant la même énergie totale. Si nous appelons r_1, r_2, r_3, r_4 les distances de C aux quatre doublets réels, il suffira, pour réaliser ce tétraèdre équivalent de choisir la distance du centre aux sommets telle que si nous l'appelons r (ou rayon de l'octet) on ait (*fig.* 2).

$$\frac{4}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4}$$

L'octet formé par quatre doublets au sommet de ce tétraèdre fictif est dit *octet moyen* du carbone considéré.

L'*octet neutre* du carbone sera par définition un octet régulier dont le rayon est égal à la demi distance de 2 CH^2 situés au milieu d'une chaîne linéaire assez longue.

Un atome de carbone sera dit positif, neutre ou négatif suivant que le rayon de son octet moyen est supérieur, égal ou inférieur au rayon R de l'octet neutre (*fig.* 3 et 4).

De même si nous considérons une seule valence du carbone, la distance du centre au doublet constituant cette valence (*rayon de*

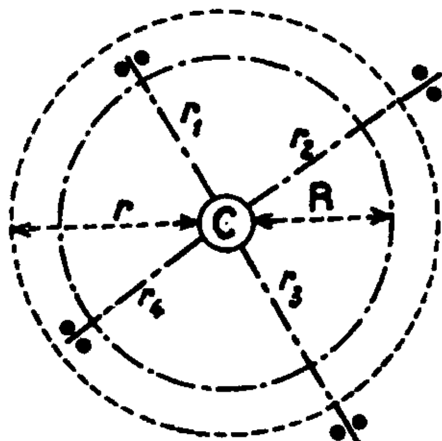


Fig. 3

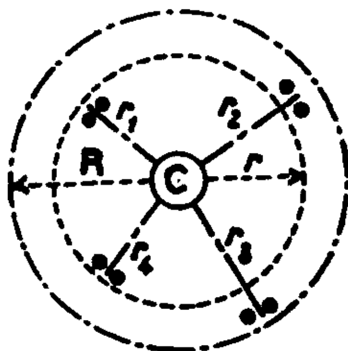


Fig. 4

la valence) peut être inférieure, égale ou supérieure au rayon de l'octet neutre; cette valence sera alors négative, neutre on positive. (*fig.* 5). Il s'en suit qu'nn même atome de carbone pent avoir des rayons de valence plus petits, d'autres plus grands que le rayon de l'octet neutre. Il sera donc positif suivant certaines valences, négatif suivant d'autres.

Nous appellerons carbone *absolument positif* un carbone positif *en ses quatre valences.* On définirait d'une façon analogue un atome absolument neutre ou absolument négatif.

Remarquons qu'un carbone négatif, mais non absolument négatif, peut être plus positif suivant l'une de ses valences qu'un autre carbone absolument positif et réciproquement (*fig.* 6). La polarité moyenne n'a donc qu'un intérêt limité.

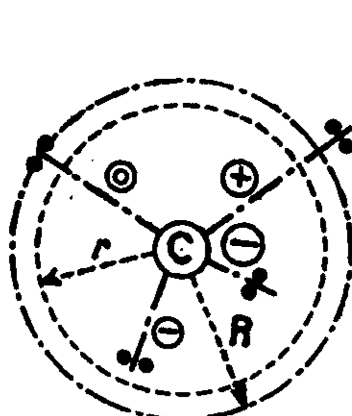


Fig. 5

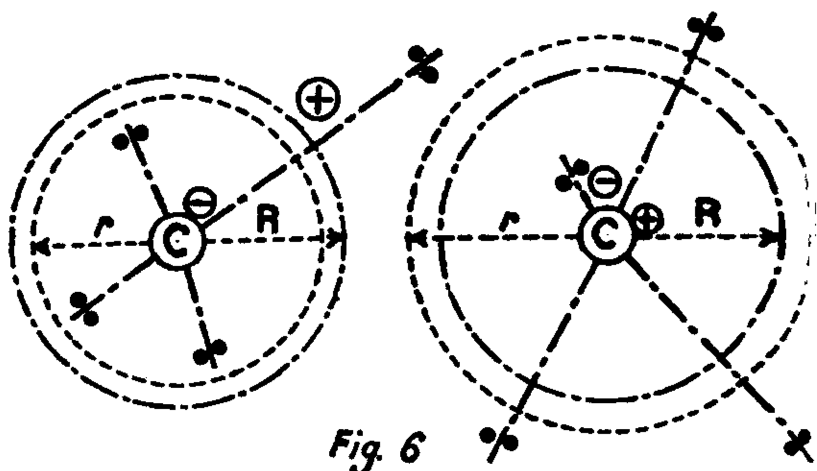


Fig. 6

Mécanisme de l'influence α. — Nous allons examiner par quel mécanisme peut se faire la modification des polarités de valence d'un atome de carbone. Il nous faut d'abord définir la polarité de valence d'un radical, ce qu'on appelle plus simplement la polarité d'un radical. Il semblerait que cette notion soit vide de sens puisqu'un radical non chargé n'a pas son octet complet, de même d'ailleurs qu'un radical positif. Nous n'avons, d'autre part, aucun moyen d'évaluer la polarité suivant son doublet libre d'un carbone formant un ion négatif.

La *polarité d'un radical* ne peut donc être définie qu'ainsi : c'est la polarité de sa liaison avec un radical neutre. Nous considérons comme neutre les radicaux longs et non ramifiés en α, dont l'influence est très sensiblement la même.

Cette polarité des radicaux est rarement accessible directement à l'expérience. Le meilleur moyen de l'évaluer est l'étude de la répercussion de leur polarité sur la mobilité d'une fonction que porte un carbone auquel sont liés ces radicaux.

Quand nous allons parler, par la suite, de radicaux positifs et négatifs, il faudra supposer que nous avons des raisons de leur attribuer ces polarités. S'il s'agit de C^2H^5O–, nous savons que sa polarité est négative. S'il s'agit de C^6H^5, sa polarité est également négative.

Quel peut être l'effet de la substitution su un atome de carbone

d'un radical négatif à un radical neutre? Un premier point paraît évident : les électrons de covalence, plus fortement attirés par le nouveau radical, s'éloigneront de l'atome de carbone; son octet sera donc déséquilibré. Nous sommes bien incapables, avec nos modèles atomiques grossiers et même arbitraires, de prévoir avec précision les répercussions de ce déséquilibre sur la position des autres doublets. Pourtant il ne paraît pas absurde d'admettre ce qui suit.

L'équilibre est rétabli par des modifications de l'édifice qui font naître des forces électrostatiques et électromagnétiques antagonistes. Ne pouvant traiter les secondes, abordons au moins qualificativement les premières. Avant la substitution, le noyau était en équilibre sous l'action des attractions des quatre doublets. L'attraction de celui qui s'est éloigné a diminué. Il est donc nécessaire que la résultante des trois autres diminue, et pour ce faire deux voies sont possibles : ou bien les électrons s'éloigneront sur les trois lignes de valence (*fig.* 7) ou bien l'angle des lignes de valence s'ouvrira de façon à diminuer la valeur de la résultante (*fig.* 8). Le

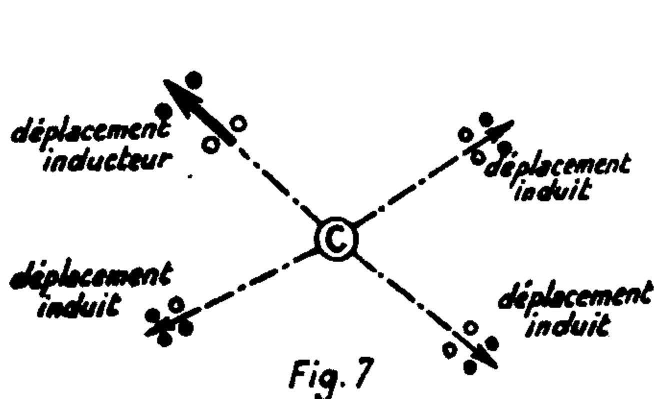


Fig. 7

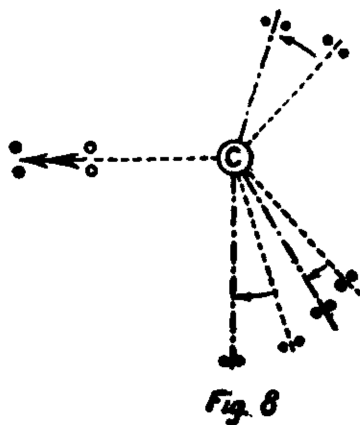


Fig. 8

premier mécanisme correspond à une augmentation de la positivité des quatre valences du carbone, la seconde correspond à une influence absolument nulle sur les autres lignes de valence. Ainsi la substitution d'un radical négatif à un radical neutre aurait pour effet ou bien de rendre toutes les autres valences plus positives ou de les laisser intactes suivant le mécanisme de rétablissement de l'équilibre.

Nous admettrons que les deux mécanismes sont à envisager et et que leur importance relative dépendra des conditions. Les effets stériques, en particulier, peuvent intervenir en entravant les changements de direction des lignes de valence. La stéréochimie doit permettre quelques prévisions, si c'est l'encombrement des radicaux et leurs attractions les uns pour les autres, qui déterminent la direction des lignes de valence. Il y aura donc des cas d'espèce, l'influence du radical négatif aura son effet maximum si la molécule est rigide (chaînes fermées, carbones quaternaires). Son effet sera minimum sur les carbones primaires. Les variations du rayon de valence qui mesurent l'induction de polarité, seront donc subordonnées aux conditions spatiales.

On peut même concevoir des cas où le sens de l'effet est renversé. Supposons que nous remplaçions un radical positif à très gros encombrement stérique par un radical négatif peu encombrant. Après le départ du radical positif, les trois autres radicaux primitivement comprimés l'un contre l'autre, vont s'écarter, et la rotation des lignes de valence pourra être supérieure à celle nécessaire pour rétablir l'équilibre électrostatique (*fig.* 9). Il pourra alors en

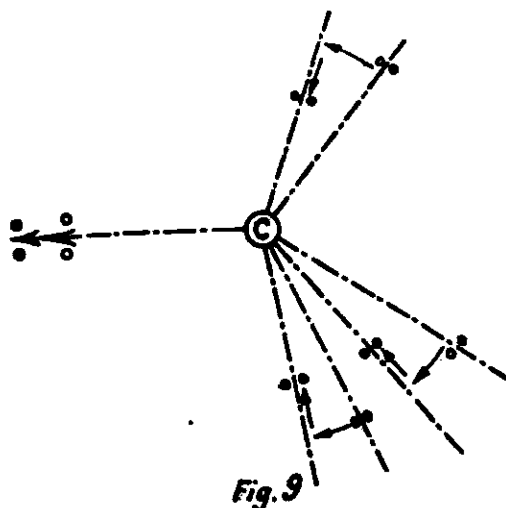


Fig. 9

résulter un rapprochement des électrons correspondants et sur les trois autres liaisons, le carbone sera plus négatif qu'auparavant. On est donc amené à conclure que la transmission de l'influence n'est pas un phénomène simple ni régulier, et nous concevons ainsi les déboires auxquels a conduit la théorie de la polarité induite alternée. Celle-ci supposerait que les directions de lignes de valence sont toujours rigides. Dès lors l'influence d'un substituant s'exercerait alternativement dans l'un et l'autre sens sur les atomes d'une chaîne. Il serait alors nécessaire que les quatre valences d'un carbone soient également influencées par une substitution, et tous les octets de carbone seraient plus ou moins dilatés, mais symétriques; ceci nous semble peu vraisemblable, surtout dans le cas de C uni à 4 radicaux différents, et il paraît très logique de relier l'asymétrie du carbone à celle de son octet, et d'attribuer précisément le pouvoir rotatoire à l'asymétrie de l'octet.

Nous allons montrer par des exemples la fécondité de notre manière de voir. Bornons-nous à l'étude des radicaux aliphatiques.

Fonctions primaires. — La capacité affinitaire du radical méthyle, étudiée dans des molécules où il est fixé sur des carbones tertiaires, et dans des réactions qui sont insensibles à l'empêchement stérique, se montre toujours plus grande que celle des autres radicaux aliphatiques et que celle de l'hydrogène. Or plus un carbone est substitué, plus il se prête à la transmission de l'influence. D'autre part l'empêchement stérique n'intervenant pas, et le radical méthyle n'étant pas un résonateur, sa capacité affinitaire se trouve identique à sa négativité. Le radical méthyle se montre donc sur les carbones quaternaires le plus négatif des radicaux aliphatiques.

Nous devons en conclure que le radical méthyle est effectivement un radical à tendance négative.

On serait donc tenté de faire le raisonnement suivant : le radical méthyle étant plus négatif que l'hydrogène, la substitution de CH^3 à H dans le bromure de méthyle a pour influence d'augmenter la positivité du carbone lié à Br et par conséquent la mobilité du brome. Il paraît troublant de trouver ce raisonnement en désaccord avec l'expérience. L'empêchement stérique du groupement méthyle n'explique pas le fait, puisque le brome est très mobile dans le bromure de pseudobutyle où trois radicaux semblables ajoutent leurs effets.

C'est par des considérations stériques que nous pourrons donner une représentation plausible de ces faits contradictoires. Le brome est lié à un carbone trisubstitué par une liaison dissymétrique dans laquelle la polarité du carbone est nettement positive. Si l'on considère les trois substituants comme immobiles, une telle liaison est d'autant plus lâche que les substituants sont plus négatifs. Avec trois substituants supposés immobiles et neutres, cette liaison a une certaine polarité que nous appellerons polarité moyenne de la liaison C-Br.

Nous allons montrer que, quelle que soit sa polarité propre, H ne se conduit pas comme un substituant neutre et immobile. En effet, l'atome de brome est gros vis-à-vis de l'atome de carbone et les protons des trois H se trouvent dans le champ des nombreux électrons qui entourent le noyau Br. Les protons attirés par les électrons superficiels du brome vont tendre à ramener dans un même plan les trois liaisons C-H. La résultante des trois attractions de C pour les doublets correspondants, sera très faible et la liaison C-Br qui équilibre cette résultante, sera faible aussi. Il en résulte que la polarité de la liaison C-Br dans ce bromure de méthyle pourrait être supérieure à la polarité moyenne de la liaison C-Br. Même si l'effet ne va pas aussi loin, cette polarité doit être supérieure à celle de la liaison C-Br dans le bromure d'éthyle, comme nous allons le montrer (*fig.* 10).

Remplaçons un atome d'hydrogène par un méthyle dans le bromure précédent; les protons seront toujours sollicités par les électrons du brome et tendront à se rapprocher de lui, déplaçant leurs lignes de valence dans le même sens que tout à l'heure, mais

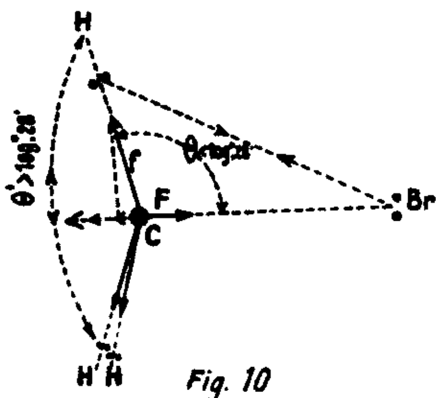


Fig. 10

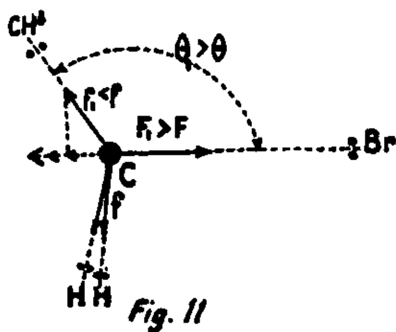


Fig. 11

le radical méthyle ne suivra pas le mouvement. Il y a pour cela deux raisons : les H qu'il porte ne sont qu'en β, et en admettant qu'ils soient eux aussi attirés par le brome, ils le seront moins fortement et l'attraction n'aura qu'un faible effet sur la liaison CCH^3 ; 2° le radical méthyle, beaucoup plus gros que H, a un encombrement notable, et ne peut pas s'approcher trop près de l'halogène ; il cherchera plutôt l'opposition. Il en résulte que la liaison C–Br fera avec la liaison $C\text{-}CH^3$ un angle plus grand qu'avec la liaison C–H, et bien que la force d'attraction du doublet de la liaison $C\text{-}CH^3$ soit plus faible que celle des doublets C–H, la projection de cette force sur la direction de valence C-Br peut être plus forte en valeur absolue. C'est cela seul qui compte. Il s'en suit que la substitution de CH^3 à H doit avoir pour effet de diminuer la polarité de la liaison C–Br (*fig.* 11).

Si cette hypothèse est juste, la mobilité du brome dans les bromures primaires doit toujours être inférieure à celle du brome dans le bromure de méthyle. On peut penser qu'un radical moins négatif que le méthyle qui aura nécessairement un encombrement plus grand que lui, rendra le brome encore moins mobile que CH^3 si on le substitue dans CH^3Br. Les deux effets, diminution de la négativité et empêchement stérique accru, donc augmentation de l'angle des valences marchent dans le même sens. Le bromure de propyle sera moins actif que le bromure d'éthyle. En plus l'empêchement stérique proprement dit et la diminution de la concentration fonctionnelle rendront ses réactions moins rapides. Tout ici marche dans le même sens. Nous pouvons donc nier la polarité induite alternée chez les homologues d'une série puisqu'elle est certainement en défaut et théoriquement et expérimentalement pour les trois premiers termes de la série.

A partir du butyle nous appliquons les raisonnements relatifs aux radicaux à longues chaînes. L'empêchement stérique augmente lentement, la polarité tend vers l'état neutre. C'est surtout la concentration fonctionnelle qui intervient. La mobilité d'une fonction primaire doit donc décroître lentement et régulièrement.

Ces conclusions sont en parfait accord avec les résultats de toutes les expériences faites sur les alcools, bromures, iodures, amines, etc. On ne prévoit et on ne constate aucune alternance.

Cas des fonctions secondaires. — Nous avons vu que la substitution du méthyle à l'hydrogène dans le bromure de méthyle avait pour effet de diminuer la mobilité du brome. Quel sera l'effet d'une deuxième substitution ? Ce problème est plus difficile à résoudre théoriquement et nous ne possédons pas des résultats expérimentaux aussi nets.

Une chose paraît certaine : l'empêchement stérique plus grand que dans les fonctions primaires diminue les vitesses de réaction. Mais que devient le facteur polarité ? Certainement les trois radicaux encombrants, les deux méthyles et le brome qui se repoussent tendent à se rapprocher du plan qui contient le noyau C. L'hydrogène doit rester en dehors de ce plan. Il est éloigné du noyau et son ionisation est de ce fait, comme nous le montrerons, très facile.

C'est un point bien établi et vérifié sur lequel nous reviendrons, mais ce n'est pas celui qui nous intéresse ici.

L'effet d'attraction du brome sur l'unique hydrogène doit toujours subsister. Il en résulte que l'angle des liaisons C-H et C-Br sera faible. Nous pouvons donc équilibrer les forces électrostatiques dans l'octet de la façon suivante : la résultante des attractions de doublet de covalence avec les deux méthyles doit équilibrer la résultante des attractions des doublets de covalence avec H et Br. Or, les méthyles sont négatifs ; le carbone secondaire est donc positif en ses liaisons avec les deux méthyles. Il attire peu les doublets correspondants. De plus ces attractions font un angle notable car les méthyles sont encombrants et se repoussent. L'angle des deux autres valences est plus faible. De plus l'attraction du doublet qui unit H est grande ; il suffit donc d'une petite attraction pour unir les doublets de la liaison C-Br, le brome sera mobile (*fig.* 12).

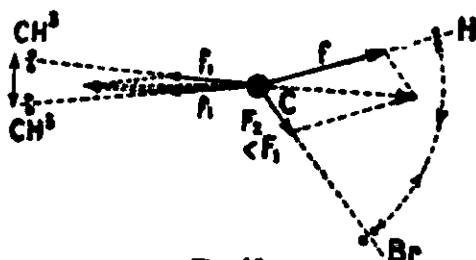


Fig. 12

Expérimentalement le bromure d'isopropyle possède un brome très mobile. La propriété se conserve-t-elle pour les autres bromures secondaires ? Notre théorie prévoit que le brome doit être moins mobile dans le 3-bromopentane. Nous ne savons ce que dit l'expérience.

De toute façon, la forme stérique de tous les bromures secondaires semble en rendre le brome plus mobile que celui du bromométhane substitué par un seul des radicaux qui interviennent dans le bromure secondaire. Les bromures secondaires auront donc un brome plus mobile que celui du bromure d'éthyle. Il nous est impossible de comparer cette mobilité à celle que nous rencontrons dans le bromure de méthyle.

Cas des fonctions tertiaires. — Quelle doit être la configuration du bromure de pseudo-butyle ? Ici il est facile de répondre : les radicaux méthyles ont un gros encombrement ; leurs hydrogènes leur donnent une faible tendance à attirer le brome, tandis que leur tendance à se repousser entre eux est forte. Le centre de l'atome de carbone tertiaire est donc voisin du plan déterminé par le centre des carbones méthyliques. Les angles des liaisons C-CH^3 sont grands, la résultante des attractions des trois doublets correspondants est petite, l'attraction du doublet de liaison C-Br qui doit l'équilibrer est également faible, la liaison C-Br est donc nettement positive, et le brome est très mobile (*fig.* 13).

A l'effet stérique envisagé, il faut ajouter celui de la polarité des radicaux. Les plus négatifs donneront au brome la plus forte mobilité ; c'est en effet dans ce cas que la résultante envisagée

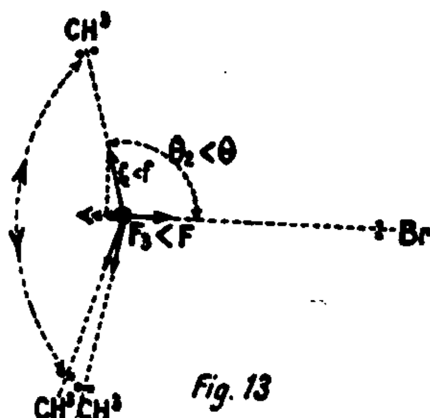


Fig. 13

plus haut sera le plus faible, puisque les directions de valence ont le même angle.

La polarité des radicaux non ramifiés au voisinage de leur point d'attache conditionnent donc à elles seules ou presque la mobilité des fonctions négatives liées à un carbone non hydrogéné. Cette mobilité peut ainsi s'étudier facilement. Cela justifie la nécessité déjà mentionnée plus haut de définir la polarité vis-à-vis des carbones tertiaires et de nous méfier des radicaux primaires.

La très bonne homogénéité des résultats de M. Tiffeneau est la meilleure confirmation de notre théorie.

En résumé : les radicaux n'ont un effet de sens constant que sur les carbones secondaires et tertiaires, et on ne peut guère parler de quantitatif que sur les carbones tertiaires. La mobilité des fonctions primaires n'est pas en rapport simple avec les radicaux substituants. C'est l'hydrogène qui trouble toute l'harmonie de la chimie organique. Nous l'étudierons à part.

Cas de plusieurs halogènes sur le même carbone. — Lorsque plusieurs halogènes ou plusieurs fonctions négatives se trouvent fixés sur le même atome de carbone, des raisonnements analogues, où les effets stériques dominent les effets de l'influence, nous paraissent applicables et peuvent conduire à des conceptions en meilleur accord avec les faits que les anciennes théories, absolument impuissantes devant ce problème manifestement compliqué. Une chose est certaine ; on n'est pas fondé de dire que l'influence α d'un des halogènes augmente la mobilité de l'autre. L'accumulation des halogènes produit des modifications profondes de l'octet.

Cas d'un halogène et d'un oxygène ou d'un azote. — Le fait qu'on ne connaît que très exceptionnellement des atomes de carbone portant à la fois Cl et OH ou Cl et NH^2, induit à penser que l'halogène est très mobile à côté de l'oxhydrile ou de l'amidogène. Toutefois le phénomène de destruction spontanée des édifices portant ensemble les deux fonctions envisagées n'est pas simple. Nous l'interpréterons ainsi : l'hydrogène de OH est attiré par le chlore et tend à s'ioniser spontanément. (Voir plus loin : autosolvatation de H). Une telle ionisation fait apparaître sur l'oxygène une charge négative effective, et l'ionisation de la liaison C-Br peut en résulter par induction. Néanmoins il est bon de constater que l'oxhydrile, substituant négatif se conduit vis-à-vis des halogènes voisins

comme permet de le prévoir la théorie simple de la polarité induite.

Cette propriété des substituants négatifs se retrouve pour les oxhydryles éthérifiés. Là on ne peut plus incriminer la complexité de la réaction. Les réactions des éthers chlorométhyliques sont des doubles décompositions très nettes qui ne font intervenir que l'halogène. Ici d'ailleurs se pose une autre question. Avons-nous affaire à une simple influence α ou y a-t-il superposition d'un effet de résonance dû à la non-saturation d'un atome situé en α (l'oxygène serait considéré comme capable de devenir tétravalent)? Nous verrons plus loin la théorie des résonateurs.

Influence β.

Le mécanisme de l'influence α que nous avons exposé explique du même coup la transmission de l'influence à une distance plus grande dans la chaîne. Supposons que la constitution stérique des atomes rende la molécule rigide. Nous prévoyons alors une transmission normale de l'influence, et toute modification de la polarité d'une liaison produit sur les trois autres des modifications de même sens. Dans une telle chaîne, la polarité induite alternée se trouverait réalisée. Mais, comme il est déjà difficile de trouver de bons exemples de manifestations normales de l'influence α, les exemples de transmission de l'influence en β sont encore plus rares.

Cherchons d'abord une condition pour qu'un substituant soit certainement inducteur, c'est-à-dire manifeste sur sa valence libre une polarité assez nette pour induire le carbone suivant. Nous ne pourrons affirmer qu'il y a effet β que si nous savons que la polarité des liaisons du radical inducteur est bien due à l'influence α de ses substituants. Or nous avons vu qu'il était nécessaire que le radical envisagé soit tertiaire ou tout au moins secondaire. De plus pour déterminer la polarité de la quatrième liaison, il faut que nous soyons sûrs que les trois substituants sont de même polarité. Il existe quelques exemples: le radical CCl^3 est certainement positif puisque substitué par trois radicaux négatifs qui se repoussent entre eux. Le doublet qui le relie au reste de la molécule est très peu attiré par le centre, puisque cette attraction doit équilibrer trois attractions faibles et formant entre elles un angle assez grand.

Le radical CCl^3 est positif et il aura pour effet sinon de rendre le carbone voisin négatif du moins de diminuer sa polarité. Ainsi dans l'hydrate de chloral, la présence de CCl^3 rend le carbone voisin assez peu positif pour que deux oxhydriles puissent y subsister. La déshydratation de l'hydrate de chloral se fait pourtant facilement, car l'ionisation de l'hydrogène d'un des oxhydriles, sollicite fortement l'ionisation de l'autre, mais le fait de pouvoir isoler l'hydrate, alors que les hydrates semblables sont en général inconnus, est un exemple net d'influence β du chlore.

On n'a pas étudié systématiquement l'influence β du chlore dans le radical CCl^3, on n'a d'ailleurs qu'un nombre restreint d'exemples de molécules présentant ce groupement.

Par contre un groupement d'une constitution voisine de celle de

CCl^3, lè groupement carboxyle et sou dérivé, carboxylate d'éthyle, est très bien étudié. Son influence α nettement positive, peut être considérée comme l'influence β des deux atomes d'oxygène.

Ce groupement rendra le carbone voisin négatif, et diminuera toujours la mobilité de l'halogène ou de l'oxydrile. Ainsi le chlore est peu mobile dans l'acide monochloracétique, les acides α alcools ne se déshydratent pas en acides éthyléniques. L'acide α-chloropropionique perdra bien plus difficilement ClH que son isomère β-substitué pour donner l'acide acrylique.

Cette diminution d'activité d'un halogène en α s'observe encore pour les aldéhydes et les cétones où le carbone est influencé sur deux de ses valences. L'effet semble particulièrement net quand le radical fixé sur le même carbone que l'halogène est encombrant et peu négatif. Cela résulte surtout de nos expériences sur les aldéhydes α-bromés (A. Kirrmaun).

Nous avons pu également vérifier expérimentalement que lorsque les cétones α-halogénées présentent une mobilité particulière de l'halogène, cette mobilité est corrélative d'une réaction anormale faisant intervenir la fonction cétone. Nous avons ainsi pu déceler le point faible de la prétendue synthèse de l'acide citrique de Haller et Held. Nous avons montré également l'anomalie de la majorité des réactions du brome des aldéhydes α-bromés. Nous avons enfin constaté que les réactions purement spécifiques de la fonction éther halogénée, et parmi elles la double décomposition avec l'acétate de sodium ne sont obtenues que très péniblement et avec de mauvais rendements (sauf si le radical substituant le carbone qui porte l'halogène est un résonateur amphotère). (Expériences inédites de l'un de nous.)

Un seul oxydrile par contre ne semble pas être suffisant pour produire une inhibition par influence β : la monochlorhydrine du glycol possède un chlore assez mobile pour que son alcoolate magnésien mixte réagisse à chaud sur les magnésiens. D'ailleurs nous avons là l'interaction d'un substituant de carbone primaire sur le substituant d'un autre carbone primaire, et une telle action se propage mal comme nous l'avons montré. Il n'est pas impossible que la disposition stérique des substituants arrive à inverser le signe de l'effet comme cela se passe quand on substitue CH^3 dans le bromure de méthyle.

Nous voyons donc que les exemples nets d'influence β dans les composés acycliques sont assez rares.

Nous avons mis comme condition de la transmission de l'influence la rigidité du squelette de la molécule, c'est-à-dire des directions des valences. Cette rigidité réalisée approximativement dans les chaînes ne renfermant que des carbones quaternaires et parfois tertiaires, l'est mieux encore lorsque la molécule doit sa rigidité à des liaisons multiples ou à des chaînes fermées. Nous avions d'abord retenu la « conductivité » des chaînes érythréniques, mais les phénomènes qui découlent de cette conception s'expliquent suffisamment par des questions de résonance. Il serait vain d'essayer une séparation des deux facteurs.

Par contre dans le noyan benzénlqne la symétrie ternaire des

dérivés monosubstitués est un bel exemple d'alternance. Par rapport au benzène, les propriétés de H à la place para et aux deux places ortho sont déplacées dans le même sens et en moyenne de la même quantité; les propriétés de l'H des deux places méta sont affectées en sens inverse. Ce fait, pour lequel les exemples classiques sont abondants, est en accord parfait avec nos déductions. Souvent d'ailleurs l'alternance est masquée. Ceci arrive lorsque les résonateurs polarisés ont des effets inverses par polarité induite alternée et par résonance. Nous traiterons plus loin quelques exemples. L'empêchement stérique peut aussi rendre les places ortho et para assez différentes, mais on ne peut pas nier l'alternance générale de la polarité dans le noyau benzénique.

Nous n'avons, dans tout ceci, examiné que la mobilité des substituants à tendance négative. Nous avons des raisons sérieuses pour ce choix. D'une part, en dehors de la présence des résonateurs polarisés, la mobilité de l'hydrogène varie dans le même sens que celle des substituants négatifs. Il n'y a que les différences d'encombrement pour modifier cette règle. D'autre part, les substituants positifs qui ne sont pas des résonateurs sont tout à fait rares, au point que l'on ne peut guère citer que CCl^3 et ses analogues dont l'étude est à peine ébauchée. Outre ces raisons pratiques, il est une raison théorique encore plus importante. La mobilité d'un substituant négatif du carbone fait intervenir une rupture entre le noyau C et le doublet de valence. C'est donc une propriété qui affecte directement le rayon de valence correspondant. Au contraire la mobilité d'un substituant positif conduit au maintien du doublet. Elle est une propriété directe de la liaison entre le noyau du substituant et le doublet. Nous ne mesurons donc qu'indirectement le rayon de valence qui nous intéresse, et il faut nous attendre à une sensibilité moindre.

Il nous paraît utile d'insister sur ce fait que les mots *positif* et *négatif* ne jouent pas du tout un rôle symétrique dans les théories électroniques. Des raisonnements analogues à ceux que nous avons faits montreraient en effet que le facteur stérique joue un rôle très différent dans les deux cas. Une telle étude est inutile, puisque l'on ne connaît guère de substituants positifs, dépourvus de résonance.

En résumé, la vieille formule de polarité induite alternée est stérile. Le phénomène de polarité ne peut pourtant pas être abandonné, mais il est nécessaire de ramener tous les cas ambigus à une analyse précise qui fait intervenir la structure la plus probable de la molécule. Il est difficile de dire dans quelle mesure les structures que nous avons préconisées sont légitimes. Nous avons pour nous un faisceau sérieux de résultats mais nous ne nions pas la possibilité de certaines améliorations par des hypothèses particulières plus correctes.

En tout cas la polarité induite est de tous les effets qui conditionnent la mobilité le moins facile à représenter par des nombres. Ceux-ci ne seront à peu près corrects que dans les molécules très voisines, et si les autres effets peuvent être négligés en première approximation. Le pouvoir de prévision de la théorie ne va pas

très loin, et son usage le plus intéressant sera peut-être, en renversant l'ordre des raisonnements de nous renseigner sur la structure stérique de la molécule.

Heureusement, toutes les fois que la molécule contient en α des résonateurs, l'influence de ceux-ci est prépondérante, elle efface toujours l'influence de la polarité induite et souvent celle de l'empêchement stérique, et cette influence des résonateurs est, comme nous allons le montrer, constante, additive et peut-être susceptible d'évaluations approximatives qui n'empruntent rien à l'expérience. C'est un facteur qui fait souvent défaut, mais quand il existe c'est à tout point de vue le plus intéressant des facteurs de la mobilité.

Chapitre troisième.

Théorie des résonateurs.

Dans la théorie de la synionie, nous avons étudié le côté structural du problème de deux fonctions solidaires. Il convient de préciser dans ce même problème le point de vue de la mobilité. On a défini (1er mémoire, p. 218) l'*ionisation par résonance.* Nous avons appelé ainsi le fait expérimental que l'activation d'une fonction donnée entraîne facilement l'activation d'une deuxième fonction voisine, de telle façon qu'il se forme un ion multipolaire. Le plus souvent en pratique l'une des deux fonctions au moins sera une liaison multiple, et l'exemple le plus typique est celui du bromure d'allyle. L'halogène de ce composé est en effet nettement plus mobile que celui des éthers bromhydriques ordinaires. Cette mobilité peut être mise en évidence de deux manières différentes : 1° par comparaison des vitesses de réaction sur un même réactif; c'est très net lorsque ce réactif est le nitrate d'argent ou l'éthylate de sodium à froid ; 2° par une réaction différentielle ; la réaction sur le bromure d'éthylmagnésium, avec production d'un carbure se fait facilement à froid ; il n'y a rien de semblable pour le bromure d'éthyle qui ne réagit qu'à chaud et d'une façon compliquée. Cette mobilité peut fort bien exister indépendamment de toute tautomérie. En effet le bromure de benzyle possède lui aussi une aptitude réactionnelle plus grande que les éthers ordinaires, comparable à celle du bromure d'allyle.

Si l'on voulait attribuer ce phénomène à une influence α, il faudrait expliquer pourquoi la double liaison possède un caractère négatif et il faudrait montrer que des substituants positifs subissent un effet de sens contraire. Il faudrait aussi préciser le raisonnement suffisamment pour qu'on puisse l'appliquer à d'autres liaisons multiples. Aucune tentative de ce genre n'a conduit à un résultat.

On arrive par contre à rendre compte des faits d'une façon très harmonieuse et assez complète au moyen de la théorie de la résonance. Elle revient essentiellement à supposer ceci : *la formation des ions multipolaires est plus facile que celle des ions unipolaires à condition que les charges soient alternées.*

La justification résulte avant tout du fait expérimental que les mobilités sont très généralement accrues au voisinage d'une non-saturation, sans que les effets de polarité induite, précédemment discutées puissent en rendre compte.

Il n'est pas tout à fait facile d'interpréter cette résonance par un mécanisme électronique précis. Nous pouvons dire, dans le cadre de nos hypothèses habituelles, que les électrons de covalence doivent avoir des mouvements concordants, par entraînement réciproque, pour des raisons analogues à celles qui produisent la polarité induite.

Le mot *résonance* implique l'existence d'une vibration dans le système possédant des périodes propres. Ce système se trouve bien réalisé dans une molécule, suivant les idées généralement admises. Les résultats de l'étude optique des corps nous oblige à envisager les vibrations de molécules entières (fréquences de l'infrarouge lointain), de groupes d'atomes ou d'atomes, c'est-à-dire de groupements fonctionnels (infrarouge proche et effet Raman qui lui correspond) et finalement d'électrons de liaison (visibles et ultraviolets). Nous devons donc en tenir compte et nous l'avons déjà fait implicitement en envisageant l'effet photochimique de Jean Perrin comme l'une des causes d'activation d'une fonction.

Il nous semble assez plausible de supposer une relation étroite entre les oscillations que nous révèle l'étude optique des molécules et l'activation ionique. Nous admettrons que les vibrations peuvent comporter des amplitudes variables (quantifiées ou non), dont les plus fortes conduisent à l'ionisation.

Une radiation capable de provoquer les vibrations d'un groupement fonctionnel, activera la molécule. On a ainsi une interprétation de certains cas de photocatalyse.

Au même point de vue les expériences récentes de Lespieau et Bourguel (*Bull. Soc., chim.* [4], t. **47**, p. 1365; 1930) nous paraissent suggestives : une double liaison donne des raies Raman caractéristiques. Deux doubles liaisons, de nature différente donnent des raies voisines et indépendantes dans le cas général. Mais dès qu'elles se trouvent en position conjuguée, elles voient toutes les deux leur intensité nettement accrue. Les vibrations sont donc intensifiées par influence réciproque. A une vibration plus intense correspondra une ionisation plus fréquente, une mobilité plus forte. Or c'est précisément dans le cas de la conjugaison que peut se former un ion multipolaire à charges alternées. Qu'il s'agisse d'une véritable résonance ou d'un entraînement réciproque par un mécanisme différent, cela n'est pas du domaine des questions actuellement résolubles.

Dans les spectres Raman, le même effet d'amplification se fait encore sentir lorsqu'une double liaison est conjuguée avec une triple. Dans ce cas les fréquences propres des deux fonctions sont nettement différentes. Il n'est donc pas téméraire d'aller un peu plus loin et de supposer un effet pareil pour d'autres fonctions pouvant donner des ions multipolaires alternés tels que les bromures d'allyle, bien qu'ici l'étude des spectres Raman fasse défaut. Remarquons d'ailleurs que les bromures allyliques présentent une

exaltation systématique de la réfraction moléculaire et ressemblent en cela aux carbures érythréniques.

Une liaison éthylénique peut donc accroître par résonance l'activité d'une autre liaison multiple conjuguée de même que celle d'un substituant en α, positif ou négatif.

Après les doubles liaisons amphotères (C=C), envisageons les doubles liaisons dissymétriques du type C=O, en α par rapport à un halogène. La seule ionisation possible est celle qui donne une charge positive au carbone, lequel induit négativement le carbone en α. Supposons ce carbone lié à Br. Cette liaison est rendue moins mobile par influence β de l'oxygène dans la molécule non activée. L'effet β est relativement fort puisqu'il est transmis par une double liaison. L'ionisation ne peut qu'accentuer encore ce phénomène par effet α du carbone chargé positivement. Aucune résonance ne peut créer un ion tripolaire alterné, la double liaison ne peut nullement augmenter la mobilité du substituant négatif, déjà diminuée par effet β.

Si par contre nous envisageons un substituant positif à la place du brome, l'ion multipolaire susceptible de se former a bien des charges alternées. Nous nommerons donc *résonateur positif* un système doublement lié tel que CO. Dans ce cas, le contrôle expérimental est moins certain puisque nous ne disposons pas de substituants positifs aussi simples et nets que les halogènes parmi les négatifs. Nous avons pourtant quelques confirmations. Ainsi nous pouvons étudier la mobilité du groupe COOH, considéré comme substituant positif. La fragilité de l'acide malonique s'explique ainsi : le départ de $\overset{+}{C}OOH$ se fait avec formation d'un ion tripolaire en résonance $\overset{-}{C}H^2$-$\overset{+}{C}(OH)$-$\overset{-}{O}$. L'acide succinique par contre est beaucoup plus stable parce qu'ici il n'y a plus résonance.

Nous possédons également un matériel expérimental important pour l'hydrogène. Disons pourtant que, d'après une observation très courante, l'hydrogène n'est pas un substituant comme les autres. Presque toutes les règles qu'on croit générales, présentent des perturbations avec lui. Dans le cas présent les anomalies, bien qu'elles existent, ne masquent pas le phénomène. Nous allons le montrer sur quelques exemples. Pourtant nous devrons réserver pour un chapitre ultérieur l'examen d'ensemble de la question de l'hydrogène.

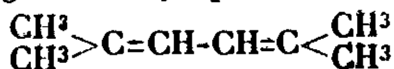
Voici quelques exemples de mobilité de l'hydrogène pouvant s'expliquer par résonance, c'est-à-dire du domaine de ce que Lowry a appelé la prototropie :

Migration allyl-propénylique :



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$$

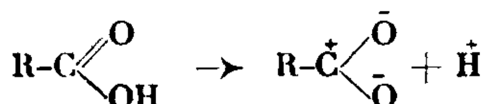
Mobilité de l'hydrogène méthylique dans :



$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{=}CH\text{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

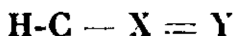
Mobilité de l'hydrogène énolique et phénolique.

Enolisation des cétones.
Mobilité de l'hydrogène des acides.



En dehors des cas envisagés où c'est un ion multipolaire alterné qui prend naissance, il y a lieu d'envisager la formation d'autres ions multipolaires qu'on peut supposer suffisamment stables. Ainsi il est fort possible que les ions multipolaires de deuxième et même de troisième espèce produisent également des augmentations de mobilité par résonance. En effet on peut considérer que l'influence α des atomes négatifs tels que l'oxygène bivalent et surtout l'azote trivalent est due, en partie au moins, à une résonance de deuxième espèce, grâce à l'augmentation de valences de l'atome intéressé.

Nous pouvons (même tenter une classification des résonateurs positifs en considérant en première approximation des doubles liaisons elles-mêmes comme comparables et en attribuant les différences d'effets aux influences α et β des atomes doublement liés. Nous nous bornerons pour plus de simplicité à l'action de ces résonateurs sur la mobilité de H en α. Le système peut être représenté par le schéma général :



susceptible de donner l'ionisation ;



X peut être CZ ou N ; Y peut être CT^2, NT ou O. (Z et T étant des substituants monovalents).

Si nous considérons l'effet de résonance pure comme égal dans tous ces cas, la puissance effective du résonateur dépend surtout de l'effet α de X et de l'effet β de Y. Le premier de ces effets est toujours plus important que le second. Or, avec les hypothèses que nous exposerons un peu plus tard pour la mobilité de H, celle-ci augmente avec la négativité de X, et diminue avec la négativité de Y. Dans le cas où X est du carbone, cet élément est encore lié à un troisième radical que nous représenterons par Z, et la mobilité de H diminue lorsque la négativité de Z augmente. Dans les nitros, nous avons pour N un même phénomène.

Ces notions nous permettent une classification théorique des résonateurs.

Les résonateurs dans lesquels X est N sont toujours plus forts que ceux dans lesquels X est C.

Or, si X est N, Y ne peut être que N ou O, car si Y était C, la formation de l'ion tripolaire serait entravée.

Il faut en conclure que le plus puissant des résonateurs est -N=NR ; vient ensuite -N=O, puis $N\langle{}^{O}_{O}$.

Si X est C, la classification rationnelle serait dans le même esprit :



$$[-CH{=}CH^2], \quad -CH{=}NR, \quad -CH{=}O, \quad -C(R){=}O, \quad -C(OR){=}O$$

Il est difficile de placer les radicaux $-C{\equiv}N$ et $-C{\equiv}CH$.

Or nous allons montrer qu'à l'exception de $-CH{=}CH^2$, notre classification correspond exactement à la classification expérimentale.

En effet, toutes les fois qu'on essaye de préparer un diazocarbure, même dans des conditions très douces, on obtient en réalité une hydrazone :



$$C^6H^5{-}N{=}N{-}CH(R^2) \longrightarrow C^6H^5{-}NH{-}N{=}C(R^2)$$

ce qui montre la grande mobilité de H dans la première molécule.

De même, bien que les nitrosos soient quelquefois isolables, ils se transforment le plus souvent en oximes.

Par contre, si les dérivés nitrés (non tertiaires ou nucléaires) peuvent encore donner des sels avec NaOH, ce qui dénote une certaine mobilité de H, il n'en est pas moins vrai que la forme stable est le nitro et non le pseudoacide résultant de son isomérisation.

Les imines sont mal connues ; pourtant on cite, à tort ou à raison, des tautoméries entre imines et amines vinyliques, ce qui indique encore une grande mobilité de H.

Par contre les aldéhydes sont beaucoup moins acides, plus cependant que les cétones ; mais ces propriétés ne deviennent nettes qu'en présence d'un second résonateur faible comme $-COOR$.

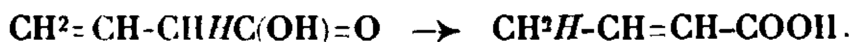
Pour montrer que $-CHO$ est plus inducteur que $-COCH^3$, nous dirons seulement que le formylacétate d'éthyle chloré est un acide fort, alors que l'acétylacétate d'éthyle α chloré n'est que partiellement énolisé.

Enfin, tandis que les dicétones β sont partiellement énolisées, l'éther malonique ne l'est pas, ce qui montre que $-COCH^3$ est plus inducteur que $-COOC^2H^5$.

L'accord serait donc parfait sans l'inducteur vinyle ; cette exception n'est pas troublante, au contraire, car nous verrons que l'induction de la liaison C-H à côté des résonateurs positifs est une conséquence de l'autosolvatation de l'ion H, celle-ci ne peut avoir lieu avec l'inducteur vinyle chez lequel l'atome en β ne porte pas de doublets libres. Par contre l'inducteur vinyle lorsqu'il est conjugué d'un inducteur négatif même faible renforce considérablement l'action de celui-ci.

C'est ainsi que les acides, nitriles, aldéhydes, cétones allylés se transforment souvent facilement, quelquefois spontanément, en acides, nitriles, aldéhydes, cétones propénylés.

Ainsi, l'acide allylformique se transforme facilement en acide crotonique ;



$$CH^2{=}CH{-}CH\mathit{H}C(OH){=}O \longrightarrow CH^2\mathit{H}{-}CH{=}CH{-}COOH.$$

Pour les aldéhydes c'est encore plus facile.

L'inducteur phényle ne peut être classé facilement. Son caractère général négatif semble lui donner une action totale sur la mobilité

de H un peu supérieure à celle du radical vinyle ; c'est ce que l'on constate généralement.

L'accumulation de résonateurs en position favorable a toujours pour effet un accroissement de la mobilité de H. Les radicaux inducteurs les plus faibles peuvent, par leurs effets conjugués, amener des mobilités de H comparables à celle que lui conférerait un inducteur fort. C'est ainsi que l'H tertiaire du triphénylméthane est très mobile.

C'est ainsi également que l'aldéhyde malonique bromé, l'acétylacétate d'éthyle α cyané, etc. sont des acides forts. Dans le premier cas l'halogène a une action concordante.

Ce que nous avons dit de l'effet relatif des résonateurs sur la mobilité de H lié à C peut être étendu à H lié à N et même à O. C'est ainsi que le résonateur N=O confère à H lié à N une mobilité telle que les dérivés nitrosés d'amines primaires se transforment tous en diazos, tandis que l'on connaît quelques amines nitrées, et que les amides ne présentent plus qu'une faible acidité (sodation plus facile que chez les amines).

De même, le résonateur CHO, plus fort que CH^3CO-, donne, lié à OH, un acide plus fort : l'acide formique est plus fort que l'acide acétique.

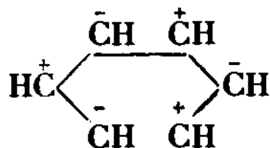
La substitution dans le noyau benzénique.

Doit-on considérer la substitution dans le noyau benzénique comme se faisant directement par l'ionisation d'un hydrogène nucléaire, ou comme une réaction se faisant en deux phases : d'abord une addition du réactif, puis départ d'une molécule simple, H^2O ou ClH ?

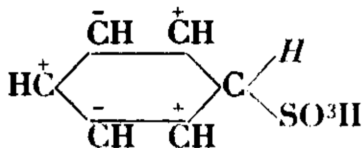
Deux conceptions de la sulfonation par exemple paraissent également logiques :

1° Ionisation du benzène en radical phényle et H, et ionisation de l'acide sulfurique en SO^3H et OH.

2° Même ionisation pour l'acide sulfurique, mais forme activée pour le benzène :

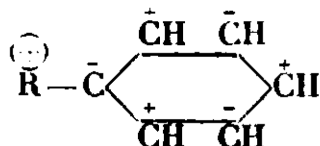


L'ion SO^3H se fixe sur l'un des pôles négatifs du benzène activé. Il se fait alors un ion imparipolaire :



dans lequel *H* possède une mobilité très grande puisque son ionisation entre en résonance avec celle de toute la molécule. H s'ionise donc au moment même où SO^3H se fixe.

Les deux mécanismes sont entièrement différents. Il importe en effet de déterminer l'ordre d'antériorité entre le départ de H et la fixation de SO^3H. Suivant qu'on adopte l'une ou l'autre hypothèse, les phénomènes d'orientation sont complètement renversés. En effet supposons qu'un premier substituant ait une tendance positive et induise ainsi l'ionisation du benzène :



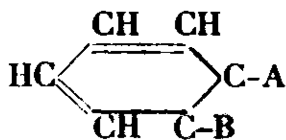
Si, sur cet ion paripolaire, H doit s'ioniser, il le fera de façon à ramener à la neutralité l'un des carbones, et non en lui donnant une double charge négative. C'est donc en ortho ou para qu'aura lieu la sulfonation.

Avec la seconde hypothèse au contraire c'est en méta que se fera la sulfonation.

En faveur de la première hypothèse, on peut citer le fait que les carbures saturés se sulfonent. En faveur de la seconde, la formation d'éthers iséthioniques (en quantité infime il est vrai) par action de l'acide sulfurique sur l'éthylène. Si l'on n'obtient pas alors l'éthylène sulfonée, c'est parce que l'éther iséthionique ne permet pins les résonances qui expulsent l'hydrogène.

Mais il est bon de remarquer que la sulfonation des carbures saturés est toujours beaucoup plus pénible que celle du benzène. L'hydrogène du benzène, bien que doué d'une mobilité apparente particulière, ne la possède en réalité, que dans les réactions s'expliquant par une addition préalable, sulfonation, nitration, chloruration, condensation, etc. Au contraire, la substitution par le sodium, l'autoxydation ou l'oxydation chimique en phénol sont des réactions presque inexistantes.

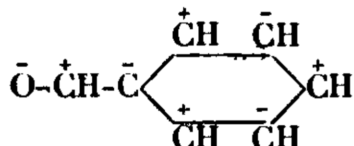
Un dernier argument contre l'addition préalable est facile à réfuter. Comment se fait-il que l'acide sulfurique ne s'additionne pas sous forme de ses ions acides pour donner un sulfate de dihydrophénol. C'est précisément à cause de l'instabilité très grande de tous les composés :



dans lesquels A et B sont susceptibles de prendre des ionisations de signes contraires. Il y a retour au benzène avec une remarquable facilité. Si l'addition avec ionisation acide se fait tout de même sur le benzène, la réaction est certainement réversible et l'équilibre correspond à une quantité infime d'éther. Chez l'éthylène, par contre, le manque de résonance rend le sulfate d'éthyle plus stable. Au total, l'addition préalable nous paraît le mécanisme le plus probable. Nous en concluerons que la nouvelle substitution ne se fait pas aux places qui confèrent à H la plus forte mobilité.

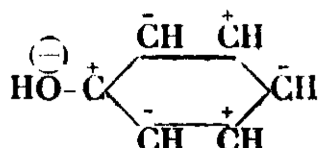
Applications.

1° Le premier substituant est un résonateur positif, NO, NO^2, SO^3H, CHO, COOH, etc. L'ionisation sera la suivante :



La nitration et la sulfonation doivent se faire en méta.

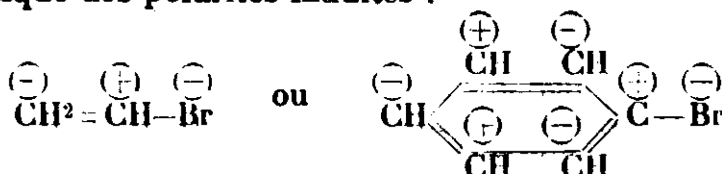
2° Le premier substituant est négatif (un halogène, OH, NH^2 ou CH^3 ; un radical hydro-carboné quelconque se montre aussi plus négatif que H). L'ionisation est telle que la nitration ou la sulfonation se font en ortho et en para :



Nous n'avons pas l'Intention de développer plus longuement les phénomènes d'orientation. Exprimons cependant une suggestion : lorsque le benzène est substitué en para par deux résonateurs différents, le nouveau substituant doit s'introduire à côté du résonateur le moins énergique. Il y a donc là une méthode de comparaison des divers résonateurs.

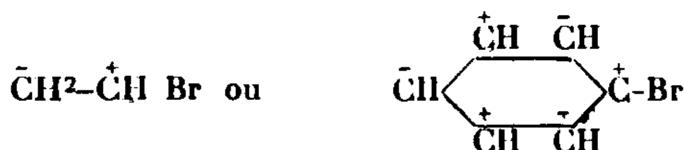
Faible mobilité des halogènes vinyliques et phényliques.

Les halogènes sont des inducteurs assez puissants, surtout dans les chaînes rigides. Ils communiquent ainsi aux groupes vinylique ou benzénique des polarités induites :

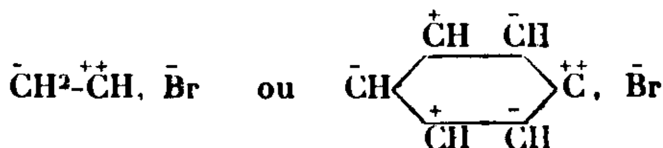


Ces polarités induites peuvent amener la rupture de liaison de deux manières, d'une part :

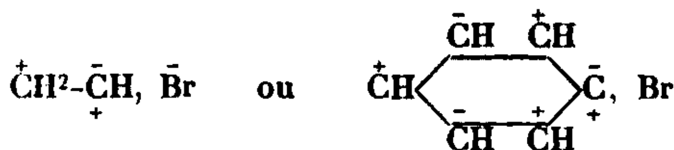




mais on ne peut avoir les deux ionisations combinées qui donneraient des doubles charges au carbone :



Par contre l'ionisation peut se faire en résonance de deuxième espèce en conduisant à un ion du type cyanhydrique généralisé :



Il s'ensuit que la présence des halogènes dans de telles chaînes a pour effet d'induire une polarité de signe inverse de celle qui faciliterait l'ionisation. — Il est même probable, d'après ce que nous avons vu de l'ionisation du bromure d'allyle, que l'ionisation de la double liaison ou du noyau est provoquée par cette polarité induite. Mais alors la probabilité d'ionisation de l'halogène est très faible.

Quel doit être l'effet d'un nouveau substituant dans le cas d'un noyau benzénique? Deux cas sont possibles, le substituant tend à faire prendre au carbone qui porte l'halogène une polarité positive ou négative. Or dans le premier cas, l'influence du radical sera de favoriser l'ionisation du brome indépendamment de celle du noyau, c'est-à-dire avec formation d'un ion unipolaire.

· Dans le second cas le radical tend à imposer l'ionisation multipolaire inverse de celle induite par l'halogène lui-même et permettra par conséquent l'ionisation complexe du type cyanhydrique.

Ainsi toute substitution du noyau, quels que soient le signe et la place du nouveau substituant, a pour effet d'augmenter la mobilité de l'halogène. Ce résultat se vérifie expérimentalement avec netteté.

Toutefois, si tous les dérivés halogénés du noyau ont un halogène plus mobile que les halogénures de phényle, les différences dues à la nature et à la place du substituant sont notables. Certains résultats s'interprètent facilement, mais nous ne voulons pas nous étendre davantage ici.

Comme nous l'avons fait pour l'hypothèse ionique proprement dite dans notre premier mémoire, nous allons traiter sur un exemple l'application des théories de l'influence. Nous négligerons ici les effets stériques qui ne sont pas indispensables pour rendre compte des propriétés observées.

Etude de l'acétylacétate d'éthyle α-chloré.



$CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}COO\text{-}C^2H^5$

Nous étudierons seulement la mobilité du chlore et celle de l'hydrogène mobile.

Les substituants considérés sont sous l'influence de deux résonateurs positifs : CH^3CO et $COOC^2H^5$. L'hydrogène est en plus sous l'influence du chlore. Le premier de ces résonateurs surtout peut être considéré comme assez fort. En l'absence du chlore, l'hydrogène a une mobilité suffisante pour provoquer une desmotropie avec prédominance de la forme cétonique. L'influence α du chlore tend à augmenter la positivité du carbone qui le porte et à augmen-

ter par conséquent la mobilité de l'hydrogène comme nous le verrons. La mobilité de H deviendra à peu près aussi forte que celle de l'hydrogène lié à de l'oxygène, l'énolisation est plus prononcée et l'acidité est plus forte que dans l'éther acétylacétique lui-même. L'éther formylacétique chloré est un acide fort qui décompose les carbonates et rougit l'hélianthine.

Quelle est la mobilité du chlore ? Si l'on fait appel à un réactif très basique ; potasse alcoolique, éthylate de sodium, etc., le chlore semble présenter uue très forte mobilité. On peut faire le dosage de l'halogène par la méthode Charpentier-Volhard après quelques minutes de contact avec la potasse alcoolique diluée. Par contre les dérivés sodés des acides assez forts tels que l'acétate de sodium réagissent difficilement. Il faut prolonger l'action de l'acétate de sodium longtemps vers 115° et le rendement en acétine est toujours faible. Cette réaction est normale : elle correspond au remplacement pur et simple du chlore par le groupe acétoxyle, on peut le considérer comme caractéristique de la mobilité du chlore. Cette mobilité vraie est donc faible comme nous l'avons montré théoriquement plus haut.

Comment se fait-il donc que le chlore paraisse très mobile vis-à-vis des réactifs basiques ? C'est que justement la réaction n'est pas normale. Dans l'action de l'éthylate de sodium on n'obtient pas d'éthyline; dans l'action de la potasse alcoolique on n'obtient que des produits de scission de la molécule.

L'action du cyanure de potassium a permis d'élucider le mécanisme. L'éther acétylacétique chloré agit comme acide et libère l'acide cyanhydrique de son sel en donnant le dérivé sodé de l'éther chloré. On met en évidence cette réaction première par ses conséquences, formation de l'éther β-méthyl-β-cyanoglycidique (Favrel et Prévost, *Bull. Soc. chim.*, 1931, [4], t. **49**, p. 243).

Ainsi lorsqu'un halogène peu actif manifeste une mobilité insolite, c'est la preuve d'une réaction anormale. Nous pouvons penser que tous les dérivés sodés correspondant à des hydrures moins acides que l'éther acétylacétique chloré donneront des réactions anormales. L'acétate de sodium par contre agit normalement parce que son acide est plus énergique. Les réactions des dérivés sodés de composés peu acides sont rapides, en effet la première phase est une réaction d'ions, donc instantanée. La seconde phase correspond en général à l'élimination de ClNa entre deux atomes d'une même molécule. Elle est rapide également.

Ces considérations suffisent à expliquer toutes les réactions connues de l'éther acétylacétique chloré et permettent la prévision des autres. Elles ont incité à chercher d'autres vérifications du même ordre. Nous citerons des expériences encore inédites sur l'α-chlorodibenzylcétone C^6H^5-CH^2-CO-CHCl-C^6H^5. Ici nous avons trois résonateurs, un premier phényle qui n'interviendra point, un CO et un deuxième phényle voisin du chlore. Le premier des résonateurs intéressants est positif, le second amphotère. Tous les deux conjuguent leurs effets sur la mobilité de H. La présence de Cl ajoute à cette mobilité. Comme la dibenzylcétone donne déjà un dérivé sodé, on peut attendre ici la formation encore plus facile d'un tel

dérivé. Toutefois ii semble impossible d'éviter alors le départ de ClNa. Nous devons trouver les réactions normales de l'halogène dès que l'acidité du composé antagoniste dont dérive le corps sodé dépasse celle de la dibenzylcétone chlorée.

Cette condition n'est pas réalisée pour les alcoolates qui réagissent comme la soude. Au contraire le phénol sodé et l'acétate de sodium agissent normalement, conduisant à un éther phénylique et à une acétine. La réaction est rapide dans les deux cas et donne d'excellents rendements. En effet, le CO agit peu sur la mobilité du chlore, mais l'influence de C^6H^5, agissant dans le sens d'un résonateur négatif, le rend comparable au chlore du chlorure de benzyle.

Ces exemples montrent la simplicité du maniement des théories de la mobilité. *Les résultats relatifs à la dibenzylcétone chlorée avaient tous été prévus avant l'expérience.*

Nous avons pu constater dans ces quelques exemples que l'hypothèse de l'additivité des influences des résonateurs, additivité qui s'étend à l'influence α, est féconde. La seule précaution indispensable consiste à vérifier dans chaque cas particulier que les actions s'exercent réellement à veiller au sens dans lequel elles s'exercent. Cette additivité, que nous admettrons comme générale, va nous permettre d'interpréter la notion de capacité affinitaire.

Capacité affinitaire.

Parmi les questions pratiques qui ressortissent au problème de la mobilité, il en est une pour laquelle nous disposons d'un très riche ensemble de données expérimentales : les transpositions étudiées par Tiffeneau et son école. L'interprétation de cet auteur au moyen de la capacité affinitaire possède un double mérite ; elle est simple et elle rend compte de la majorité des faits. Mais nous avons vu qu'elle a plusieurs faiblesses :

1° Elle n'est basée sur aucune théorie plus générale.

2° Elle ne fait prévoir aucune liaison entre les deux notions de force d'attache et d'aptitude migratrice.

3° Elle renferme quelques contradictions expérimentales.

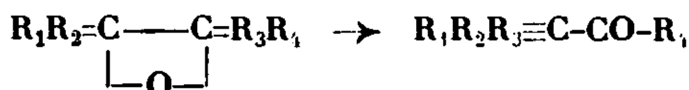
Il ne nous semble pas possible de remédier à ces imperfections en maintenant la simplicité de la théorie. Par contre nous pouvons appliquer à ce problème les notions déjà acquises de la théorie ionique, avec les complications qu'elle comporte, mais sans pour cela introduire d'hypothèse nouvelle. Les discussions précédentes, relatives aux facteurs de la mobilité (influence α et β, effet stérique, résonance), nous amènent à deux différences par rapport aux capacités affinitaires :

1° Les effets de trois radicaux sur la mobilité du quatrième ne s'ajoutent pas arithmétiquement mais algébriquement. L'effet α en particulier est susceptible de prendre les deux signes.

2° L'additivité des effets ne saurait être qu'approchée, en particulier à cause de l'effet stérique.

Le problème expérimental se décompose de la façon suivante :

Dans la transposition typique :



il s'agit de savoir :

1° Quelle est en fonction des trois radicaux la mobilité d'une liaison CO (ou encore CN, CCl, mettons plus généralement CX) qui doit se rompre, et quelle est la part de chaque radical dans cette influence ? C'est la « capacité affinitaire » de Tiffeneau. Remarquons que la liaison à rompre possède une polarité de signe imposé, le carbone doit prendre une charge positive.

2° Quelle est la mobilité relative des radicaux ? Ici la polarité de la liaison à rompre n'est pas décidée d'avance. Il y a donc deux possibilités à notre point de vue, alors que Tiffeneau ne définit qu'une seule « aptitude migratrice ».

Ceci nous permet de déterminer quels sont les cas dans lesquels on peut sans aucune modification transporter les résultats numériques de la théorie de la capacité affinitaire dans notre théorie de l'effet α. Il nous faut pour cela que les effets non additifs soient réduits au minimum d'importance ; par exemple que les empêchements stériques soient ou négligeables ou comparables, ou n'interviennent pas dans la réaction envisagée ; il faut de plus que les radicaux soient toujours comparés dans leur influence sur la mobilité d'un substituant négatif. En effet, dans ce cas les résonateurs amphotères seront toujours envisagés dans leur rôle négatif ; les résonateurs positifs n'agiront que par polarité induite, cette polarité induite étant comptée dans tous les cas. Moyennant cette restriction, la *capacité affinitaire* représentera pour nous :

1° Pour les non résonateurs l'influence α du radical, c'est-à-dire sa polarité induite ; rarement celle-ci peut être déduite facilement de la nature des atomes intégrants formant le radical considéré.

2° Pour les résonateurs amphotères agissant ici comme négatifs, à cette influence α induite par la chaîne se superpose l'effet de résonance ; celui-ci peut être déduit facilement de la structure. Il se forme l'ion tripolaire $\overset{+}{C} - \overset{-}{A} - \overset{+}{B}$ avec départ de $\overset{-}{X}$.

3° Les résonateurs positifs $X - C - \overset{(+)}{A} = \overset{(-)}{B}$ n'agissent que par polarité induite en α ; celle-ci peut être facilement ramenée à l'influence β d'un atome négatif.

Les aptitudes migratrices. — Peut-on tirer des aptitudes migratrices relatives de deux radicaux des conclusions simples sur l'ordre de leurs effets α ?

Oui, dans quelques cas particuliers ; mais il faut qu'un certain nombre de conditions soient remplies ; il faut en particulier :

1° Que l'on connaisse le sens de la coupure entre le substituant migrateur et l'atome de carbone considéré, c'est-à-dire le signe de l'ionisation du substituant migrateur.

De plus il faut que le carbone en question soit assez substitué pour que l'on puisse considérer que les déformations de l'octet sont bien sensiblement proportionnelles aux influences α des radicaux.

D'ailleurs, c'est toujours dans le cas où les radicaux doivent migrer avec le signe + que l'on aura la plus grande sensibilité, car c'est la liaison dont on veut mesurer la polarité qui se rompt, et non la liaison induite par celle-ci, comme ce serait le cas pour des migrateurs négatifs.

En tout cas, lorsque le signe de la migration n'est pas imposé, on ne peut tirer aucune conclusion des aptitudes migratrices comparées de deux substituants migrant avec des signes contraires.

2° L'aptitude migratrice de H ne doit pas être considérée comme comparable ni à celle des substituants positifs, ni à celle des substituants négatifs.

3° Les résonateurs de première espèce, s'ils s'ionisent, peuvent le faire ou bien indépendamment sans résonance, p. ex. $C - A = B \rightarrow \bar{C} + \bar{A} = B$, ou bien en constituant des ions multipolaires de seconde espèce p. ex. $C - A = B \rightarrow \bar{C} + \overset{+}{\bar{A}} - \overset{+}{B}$; dans le second cas, il n'est pas légitime de tenir compte de leurs aptitudes migratrices pour comparer les effets α.

4° Quant aux radicaux contenant en α un résonateur positif système $\rightarrow C - C - \overset{(+)}{A} = B$, on ne peut tenir compte de leurs aptitudes migratrices que dans le cas où la migration se fait avec le signe +; si elle se fait avec le signe —, ce sont les facilités de formation d'ions tripolaires que l'on compare, puisqu'il se forme les ions $\rightarrow \overset{+}{C}$ et $\bar{C} - \overset{+}{A} - \bar{B}$.

5° Les aptitudes migratrices des radicaux tels que allyle ou benzyle contenant en α un résonateur amphotère ne mesurent guère que la facilité de formation d'un ion multipolaire ; elles ne peuvent être comparées en aucun cas aux aptitudes migratrices des radicaux non résonateurs, car si le signe imposé au radical migrateur est le signe +, de tels radicaux se classent comme étant plus positifs que tous les non résonateurs; si le signe impose est le signe — ils se classent comme plus négatifs que tous les autres résonateurs, ce qui conduit évidemment à une incompatibilité.

Les aptitudes migratrices ne nous serviront donc qu'à comparer des non résonateurs dans le cas où le signe de la migration est imposé ; c'est-à-dire que leur étude ne rendra que peu de services.

Les raisonnements précédents, bien que compliqués, possèdent en revanche une généralité beaucoup plus grande que l'ensemble du matériel expérimental actuellement accessible.

Chapitre quatrième.

Les méthodes de comparaison des radicaux

Toutes les méthodes proposées se rattachent plus ou moins à la comparaison des capacités affinitaires ou à celle des aptitudes migratrices : nous venons de dire ce que l'on mesure réellement ; de telles méthodes ne sont donc intéressantes que pour comparer entre eux

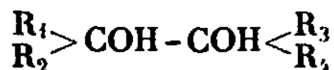
d'une part les non résonateurs, d'autre part les résonateurs : la méthode de la capacité affinitaire permet dans quelques cas de comparer les résonateurs aux non résonateurs. Nous allons exposer les méthodes pratiques ou appliquées réellement ou d'un emploi possible.

A) Nous ne citons que pour mémoire les méthodes qui comparent des vitesses de réaction ; leurs résultats sont peu certains lorsque les rapports de ces vitesses ne dépassent pas 10^2 ou 10^3 ; citons pour illustrer cette affirmation les vitesses de saponification du dichloracétate de méthyle qui sont à celles du monochloracétate de méthyle comme 75 est à 1 dans l'eau pure ; comme 3 est à 1 en milieu acide, et comme 21 est à 1 en milieu alcalin.

De plus la pratique de ces méthodes est fastidieuse, et manque d'élégance.

B) *Méthodes de la double fonction.* — Il s'agit de réaliser des molécules renfermant deux fonctions identiques et de comparer les mobilités relatives de ces fonctions ; on en tire des conclusions concernant les radicaux influençants.

Soit par exemple le glycol :



$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>COH-COH<\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

Si l'oxydrile de gauche agit avant l'oxhydrile de droite, nous en concluons que la somme des effets α des radicaux R_1, R_2, $C(OH)(R_3)R_4$ donne au carbone une polarité plus positive que l'ensemble des effets α des radicaux R_3, R_4, $C(OH)(R_1)R_2$. Les règles de la polarité induite montrent d'ailleurs que (presque rigoureusement en l'absence de résonateurs, très sensiblement en leur présence) on peut se borner à considérer l'influence des radicaux R_1 et R_2 d'une part, R_3 et R_4 d'autre part,

En supposant que l'effet α se borne à la polarité induite, et que celle-ci soit additive, on doit en conclure que l'ensemble R_1, R_2 est plus négatif que R_3, R_4, et l'on écrit l'inégalité algébrique :

$$R_1 + R_2 < R_3 + R_4$$

Cette inégalité est, au sens près, celle qu'écrivent M. Tiffeneau et ses élèves en employant le langage de la capacité affinitaire.

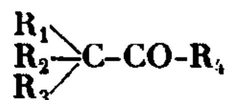
On peut la traiter ensuite comme une inégalité purement algébrique, la combiner à d'autres, de façon à tirer des inégalités plus simples du genre de celle-ci :

$$R_2 < R_3$$

De nombreuses inégalités semblables conduisent à une classification des radicaux qui reste très compatible si l'on ne considère que des non résonateurs, ou même des résonateurs pourvu qu'ils agissent toujours sur une fonction d'un signe déterminé.

Quant aux critères de mobilités, ils peuvent être nombreux ; ils sont de valeur très inégale ; l'éthérification partielle par BrH par exemple est une très mauvaise méthode car, d'une part, il est presque toujours impossible de savoir quel est l'oxhydrile éthérifié ; d'autre part la réaction n'échappe pas à l'empêchement stérique.

La déshydratation des glycols est une meilleure méthode; en effet, elle est suivie d'un réarrangement moléculaire qui permet presque toujours de déterminer quel est celui des oxhydriles qui s'est détaché; il se fait ainsi dans l'hypothèse précédente la cétone :

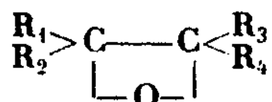


ce qui permet d'affirmer que c'est le carbone de gauche qui a perdu l'oxhydrile et d'écrire :

$$R_1 + R_2 < R_3 + R_4$$

Toutefois, pour échapper à l'empêchement stérique, la déshydratation doit être purement thermique, et non catalysée par l'acide sulfurique; les glycols doivent être bitertiaires pour éviter la possibilité d'une déshydratation énolique conduisant à une cétone par un mécanisme différent de celui obligatoire pour les glycols bitertiaires.

Néanmoins l'isomérisation des oxydes d'éthylène :

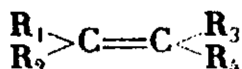


par la chaleur seule est de toutes les méthodes celle qui donne prise au minimum de critiques; elle échappe en effet à l'empêchement stérique, et s'applique même si quelques-uns des radicaux comparés sont H, ce qui, bien que nous n'ayons que faire des indications relatives à la polarité de H, peut permettre, en éliminant celui-ci entre les deux membres d'une inégalité, de classer quelques radicaux. Nous ne donnons d'ailleurs pas comme très légitimes ces classifications; l'expérience montre qu'en général elles sont compatibles avec celles données par les oxydes d'éthylène bitertiaires.

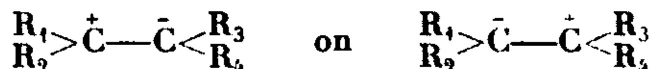
On peut imaginer d'autres méthodes pour déceler la dissymétrie des oxydes d'éthylène : citons la fixation de IH, NH^3, CNH, etc.

L'existence d'une double liaison peut également être considérée comme implicitant l'existence d'une double fonction :

Le carbure



est susceptible d'une double ionisation :



Si la première se produit, nous pourrons écrire :

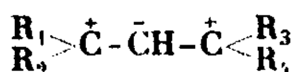
$$R_1 + R_2 < R_3 + R_4$$

Comme critères expérimentaux de cette ionisation, la fixation des hydracides, du chlorure d'iode, des acides hypochloreux, hypoiodeux, peuvent être employés, le premier semble le meilleur au point de vue théorique. Toutefois l'empêchement stérique joue un rôle.

On peut imaginer sur le même principe de nombreuses autres méthodes.

Celle que nous avons proposée pour le benzène s'y rattache plus ou moins; ii s'agit d'étudier l'effet d'orientation de 2 substituants en para; la méthode ne peut servir qu'à comparer d'une part les résonateurs entre eux, d'autre part les non-résonateurs entre eux.

C) *Méthode de l'ion multipolaire.* — Si nous considérons un ion tripolaire allyllque :



et un ion antagoniste négatif, il semble que l'on puisse tirer de la place que prend cet ion (exclusivement ou tout au moins de façon prépondérante) des arguments pour les α comparés des radicaux R_1R_2 et R_3R_4. Nous avions fondé sur cette méthode de grands espoirs, mais nous avons été déçus. La place que prend l'ion antagoniste ne dépend pas seulement du signe de cet ion ; elle ne dépend pas non plus de sa seule polarité, s'il s'agit d'un radical organique. Ou bien l'empêchement stérique est ici prépondérant, ou bien la répartition statistique de l'ion antagoniste sur les deux pôles possibles n'est pas uniquement déterminée par l'effet α des substituants.

Nous nous en tiendrons là pour les méthodes dites de « capacit affinitaire ». Examinons quelques méthodes dites « d'aptitude migratrices ».

A) L'une des plus anciennement proposées est la transposition de Beckmann. Une oxime :



peut conduire à deux amides :



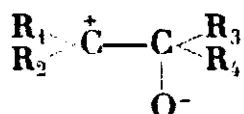
Or ici, d'après le mécanisme envisagé (1er mémoire, p. 242), le sens de la migration est imposé; le radical migrateur quitte le carbone avec le signe +; c'est donc le radical le plus positif qui migre, s'il se fait la première amide, on peut écrire :



B) Réarrangement qui suit la coupure des oxydes d'éthylène.

Ici, le sens de l'ionisation n'est plus imposé.

L'ion provenant de la séparation de l'oxygène pontal est :



Le carbone de droite n'est pas plus sollicité de prendre une charge positive que de prendre une charge négative; la seule différence, c'est que dans le premier cas l'ion tripolaire est stable; dans le second il se métaionise (voir 1er mémoire, p. 242).

On ne peut donc pas en général tirer de conclusions sûres des comparaisons des aptitudes migratrices de R_3 et de R_4. On ne peut choisir que dans un seul cas : celui où les deux radicaux sont nette-

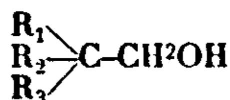
ment de même polarité; cette polarité imposera alors le sens de l'Ionisation; le procédé ne s'applique donc que pour comparer entre eux des radicaux qui ont été déjà placés à l'un des bouts de la classification.

En aucun cas la méthode ne peut servir à déterminer l'effet α de H; cet effet n'est pas dans un rapport simple avec l'aptitude migratrice qui est tout à fait particulière.

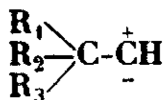
La méthode ne peut également pas s'appliquer à la comparaison des mobilités de 2 substituants s'ionisant avec des signes contraires; il est facile de trouver dans les classifications des aptitudes migratrices tirées des expériences de M. Tiffeneau des incompatibilités provenant de la non-observation de ces remarques restrictives; ainsi le radical benzyle est tantôt plus mobile, tantôt moins mobile que H ou que C^6H^5; la classification brutale tirée des aptitudes migratrices des radicaux dans le réarrangement qui suit la coupure des oxydes d'éthylène n'offre aucun intérêt.

B) Réarrangement qui suit la déshydratation méthylénique.

Des alcools tels que :



qui sembleraient ne pouvoir se déshydrater en donnant un carbure éthylénique, le font cependant; mais il y a en même temps une transposition; on peut admettre que H et OH quittent le même carbone qui devient provisoirement bivalent, c'est-à-dire porte deux charges de signes contraires :



puis l'un des radicaux $R_1R_2R_3$ s'ionise, se détache du carbone en α et vient saturer l'un des pôles du carbone bivalent activé; c'est là l'un des exemples les plus nets de migration sans signe imposé; les charges + et — du carbone bivalent jouant évidemment un rôle symétrique.

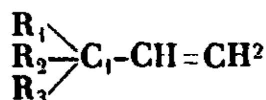
On ne peut donc, comme dans le cas précédent, tirer de conclusions que si l'on est certain que les trois radicaux ont des polarités de même signe, et que ces polarités sont suffisantes pour imposer le signe de l'ionisation; on peut ainsi comparer 3 radicaux nettement positifs ou 3 radicaux nettement négatifs; les mobilités des radicaux varient bien alors comme les valeurs absolues des polarités comme le veut la théorie.

Le mécanisme admis, la déshydratation méthylénique, non seulement ne paraît pas absurde, mais semble même devoir s'appliquer lorsqu'en α il existe de l'hydrogène; la migration sélective de l'hydrogène masque ce mécanisme, et la réaction a l'air de s'effectuer par départ initial d'un H et d'un oxhydryle sur deux carbones voisins.

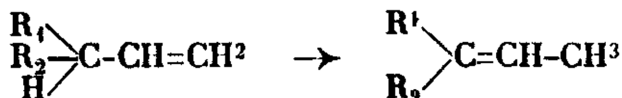
Au point de vue théorique, certains résultats s'interprètent mieux avec la déshydratation méthylénique; nous ne les discuterons pas ici.

C) Transposition allylique.

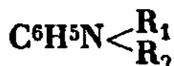
Considérons une molécule :



et supposons que l'on observe la migration d'un des radicaux R_1, R_2 ou R_3 sur le carbone C_3 ; pouvons-nous tirer des conclusions sur les polarités relatives des radicaux R_1, R_2 et R_3? Le groupe vinyle constituant un résonateur amphotère, le signe de la migration est arbitraire ; il faut donc faire les mêmes restrictions que ci-dessus ; d'ailleurs, on n'a guère étudié que la migration des groupes négatifs, et non celle des radicaux. On connaît peu de migrations simples de ce genre dans lesquelles on observe un déplacement de radicaux hydrocarbonés ; par contre, et c'est pour cette raison que nous citons cette méthode en somme peu intéressante, l'hydrogène migre toujours de préférence à un radical hydrocarboné, ce qui montre sa grande mobilité toutes les fois que le signe est arbitraire ; citons comme exemples les nombreuses migrations dites « allyl-propényliques » :



D) On peut trouver en chimie aromatique de nombreuses molécules susceptibles de s'isomériser par migration de l'un ou de l'autre de leurs substituants ; citons par exemple les amines :



dans lesquelles l'un ou l'autre des radicaux peut migrer sur le noyau ; ces méthodes ne sont pas d'un emploi commode.

E) Nous allons exposer l'une des meilleures méthodes, parce qu'ici la migration se fait avec un signe imposé, le signe +; il s'agit de l'action du bromure de cyanogène sur les amines tertiaires (Von Braun, *Ann. Lieb.*, 1925, t. **444**, p. 201) :



Il faut évidemment envisager une addition préalable, mais cela ne change rien aux conclusions : parmi les non-résonateurs, le radical le plus positif, parmi les radicaux portant un résonateur amphotère, celui qui porte le résonateur le plus actif, migrent de préférence. Les résonateurs font eux-mêmes preuve d'une grande stabilité. C^6H^5 n'a jamais migré.

Résultats généraux.

1° Classification des radicaux par mobilité décroissante de l'halogène lié directement au radical (*méthode des vitesses de réaction*).

Benzyle, allyle, radicaux tertiaires, méthyle, éthyle, propyle, butyle..... phényle ;

2° Classification par effet négatif en α décroissant (*capacité affinitaire*), anisyle, phényle, vinyle, méthyle, éthyle, pseudobutyle..., benzyle;

3° Classification par *aptitudes migratrices* décroissantes sur un atome négatif (*Von Braun*).

Allyle, (thiényle) CH^{2-}, furfuryle, benzyle, propargyle, méthyle, éthyle, propyle, butyle....., phényle.

On remarque que la première et la troisième classifications n'offrent qu'une inversion qui n'apparaît d'ailleurs pas dans toutes les séries; ce n'est pas étonnant; dans un cas on mesure la facilité d'ionisation d'un radical lié à Br qui est négatif; dans le second, on mesure sa facilité d'ionisation sur N qui est aussi négatif; mais la coïncidence est néanmoins très encourageante, car les méthodes employées sont essentiellement différentes; dans le premier cas on a mesuré des vitesses de réaction qui sont relativement peu différentes entre elles; dans le second on a étudié des migrations qui sont le plus souvent absolument sélectives; il est ainsi montré que l'on est bien en droit de tenir compte des vitesses de réaction pour comparer les radicaux par leur polarité directe, tandis que le procédé doit être rejeté s'il s'agit de comparer leurs influences α ainsi que nous l'avons montré; c'est parce que nous connaissons trop mal les lois quantitatives de l'influence α, et que nos théories sont trop approchées pour que l'on puisse tenir compte de méthodes dont la précision dépasse celle de la théorie.

Par contre, la classification tirée de la capacité affinitaire ne coïncide pas avec les deux autres, ni avec l'une d'elles renversée; il semble que les non-résonateurs gardent approximativement leur place, tandis que les résonateurs passent en tête dans l'ordre inverse de celui qu'ils auraient dans les autres classifications. C'est qu'en effet, la positivité du groupe méthyle n'est due comme nous l'avons envisagé qu'à la disposition que prend dans l'espace le brome par rapport aux hydrogènes; le raisonnement reste valable toutes les fois qu'il s'agit de séparer CH^3 d'un atome négatif. Il n'en est plus ainsi lorsque CH^3 est lié au carbone; les valences qui unissent le carbone de CH^3 aux trois hydrogènes ne subissent plus alors le déplacement qui créait la positivité; leur place dépend essentiellement de l'ensemble de la molécule, et on ne peut en tenir compte faute de données précises. Admettons donc que cette position diffère assez peu de la position de l'hydrogène dans les autres radicaux; dès lors, les différences observées ne dépendront que de la polarité induite par les substituants; $-CH^3$ qui est substitué par 3 hydrogènes, à tendance positive sera donc plus négatif que $-C(CH^3)^3$, substitué par des atomes moins positifs, et même que $-CH^2-CH^3$; la polarité induite alternée semble là reprendre ses droits, mais il est juste de dire que les résultats sont assez peu nets, et que même dans des expériences ayant la précision de celles de M. Tiffeneau sur le sens de la coupure des oxydes d'éthylène, les radicaux aliphatiques n'ont aucune individualité bien tranchée.

Nous avons jusqu'ici exposé avec toute impartialité les idées

directrices et les méthodes expérimentales qui ont permis les classifications des radicaux; qu'il nous soit maintenant permis de conclure :

En ce qui concerne les non-résonateurs, un seul point est bien établi : différentes fonctions de même signe d'ionisation gardent sur des radicaux identiques des mobilités qui se classent toujours dans le même ordre; ce résultat était déjà presque intuitif, il est intéressant puisqu'il permet de prévoir la mobilité d'un homologue nouveau d'une série lorsqu'on connaît les mobilités relatives de fonctions de même signe dans une série analogue.

En ce qui concerne l'influence α, c'est-à-dire finalement la décomposition des radicaux complexes en radicaux plus simples, rien de définitif n'a été fait; cet échec ne tient ni à l'imperfection des méthodes employées, ni à l'insuffisance des expériences tentées; il tient à la nature même du phénomène étudié qui échappe à toute interprétation simple. Si les raisonnements que nous avons faits sont vrais sinon dans leurs détails, du moins dans leurs points fondamentaux, nous pouvons affirmer que la *classification des non-résonateurs ne mènera jamais à la solution du problème proposé.* Le domaine d'application restera toujours très restreint.

Au contraire, l'effet de résonance semble si bien spécifique du radical considéré, si conservatif, si près d'être additif que sa considération permet le plus souvent des prévisions sûres. Il y a donc tout intérêt à s'orienter vers la classification des résonateurs; on peut y arriver par des méthodes plus simples que celles exposées pour le cas général; nous n'aurons résolu qu'une partie du problème, mais il nous semble que l'autre est plus du domaine purement théorique que du domaine expérimental. C'est avec des modèles géométriques plus parfaits sans doute que les tétraèdres en fil de fer que l'on utilise parfois, et dont nous ne pouvons encore prévoir la forme, et non avec des classifications boiteuses de radicaux aliphatiques tirées d'expériences dont on ignore le rapport exact avec ce que l'on désire mesurer, que l'on fera progresser la question. La synthèse « arithmétique » ou « algébrique » des radicaux complexes en fonction de leurs constituants n'est pas féconde. Ne nous attardons pas trop dans cette voie avant de connaître les détails structuraux de l'atome qui permettront d'aborder la synthèse électro-géométrique dont nous avons esquissé quelques timides applications p. 1330 à 1335.

Chapitre cinquième.

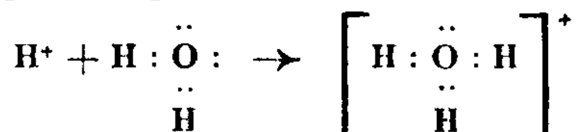
Mobilité de l'hydrogène lié au carbone.

Nous avons défini antérieurement la mobilité comme équivalente à la facilité d'ionisation. Cela n'est en réalité qu'une première approximation. En effet quelle que soit la théorie adoptée, une vitesse de réaction sera toujours proportionnelle à la concentration de la forme active du corps en question, présente dans le milieu réactionnel. Or cette concentration est un produit de deux facteurs : la probabilité d'activation, elle-même variant en sens inverse de

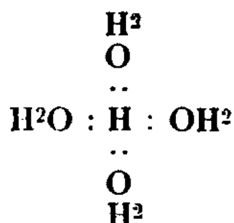
l'énergie critique, et la durée moyenne de vie des molécules activées.

Nous avons simplifié le problème en supposant que la durée de vie est du même ordre de grandeur dans les différentes molécules. Cette simplification qui est peut-être légitime pour beaucoup de fonctions, ne l'est certainement plus pour l'hydrogène, à cause de sa structure particulière qui ne ressemble à aucune autre.

L'inertie chimique des carbures saturés doit correspondre à la fois à un fort complément critique et une faible durée de vie, c'est-à-dire à un grand coefficient de recombinaison. Cette recombinaison doit retenir notre attention. Elle est en effet tout à fait plausible si l'on considère l'extraordinaire petitesse du proton tout nu, dix mille fois plus petit qu'un atome. C'est cela qui nous fait revenir aux ions H^+ de la chimie minérale. Les électrovalences classiques correspondent à la fois à un faible complément critique et à une grande durée de vie. Les ions H^+ ne sont pas moins stables que les autres, donc ce ne sont pas de simples protons. On s'accorde en effet pour n'y pas voir des protons nus, mais des ions grossis par solvatation. Le proton se fixerait sur un doublet électronique libre, par exemple ainsi :



On peut même imaginer la constitution d'un véritable octet autour du proton, par 4 molécules de solvant :



Cette solvatation a pour effet de stabiliser l'ion H et d'augmenter sa durée de vie, sans toutefois influer sur le complément critique. Une réaction éventuelle n'en est pas moins facilitée dans une mesure considérable.

Or cet effet doit se retrouver en chimie organique : chaque fois que la solvatation stabilise l'ion H qui pourrait se former, l'ionisation devient plus semblable à celle d'une électrovalence. Il se trouve précisément que toutes les fois que nous rencontrons un hydrogène mobile, nous sommes en présence de molécules oxygénées ou azotées, qui possèdent toutes de ces doublets de captation. Même en l'absence de solvant, le corps lui-même agit comme solvant pour ses molécules activées.

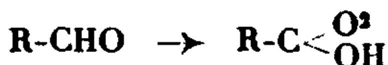
C'est peut-être de cette façon qu'il faut interpréter certaines catalyses de substitution. La substitution par les halogènes, presque la seule réaction classique des carbures saturés, se fait très difficilement avec les carbures purs. Les molécules du catalyseur même en concentration très faible, peuvent être extrêmement nombreuses par rapport aux ions H possibles. Si le catalyseur possède des

doublets électroniques libres, ce qui est toujours le cas, il peut capter et stabiliser les ions H et augmenter ainsi la concentration des molécules actives.

Un cas particulier intéressant est celui de l'*autosolvatation*, c'est-à-dire où l'ion formé peut être capté par un autre atome de la même molécule. Le cas se présente pour l'équilibre céto-énolique, où l'oxygène peut non seulement le capter, mais le retenir assez solidement pour que le produit soit isolable. La stabilité de l'édifice est possible ici puisque le complexe formé est électriquement neutre. Quand le complexe formé est instable, il n'y a pas desmotropie, mais existence d'une forme active. Ce cas se présente pour une forme active des aldéhydes que nous avons été conduits à admettre pour expliquer certaines réactions des aldéhydes :



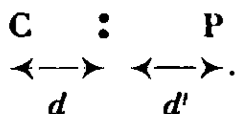
On explique ainsi, par exemple, l'autoxydation avec formation primaire d'un peracide :



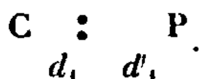
L'extrême petitesse du proton qui nous a conduits à introduire la notion de solvatation, nous oblige à réviser également les règles générales relatives à la mobilité par influence.

On aurait en effet tendance à considérer H comme un ion positif ordinaire auquel s'appliquent après un changement de signe tous les raisonnements relatifs aux halogènes. Cette façon de voir ne résiste pas à une analyse théorique plus attentive et se trouve en même temps en contradiction avec l'observation courante.

Considérons un carbone neutre lié par une covalence à un substituant positif P. Les distances respectives entre les atomes et le doublet de liaison sont d et d'



Si le carbone devient négatif par influence, son rayon de valence défini page 1327, diminue et devient $d_1 < d$



L'atome P, s'il est entraîné daus le mouvement ne l'est pas totalement, c'est-à-dire la distance totale $d + d'$ variera moins que d. Il en résulte que $d'_1 > d'$, comme nous l'avons admis dans la polarité induite. Or, c'est la distance d' qui décide avant tout la facilité de rupture dans le sens $\overset{-}{C}, \overset{+}{P}$. Si elle augmente, la rupture est facilitée.

Cette distance d' est sous l'influence du cortège d'électrons de P. Ces électrons font complètement défaut lorsque P est un simple proton qui ne subit donc aucune attraction en sens contraire. Il en résulte que d' doit être petit et peu sujet à des variations. Il ne

subsiste qu'une seule variation, celle de *d*. L'attraction du doublet restant constante, le proton subit les variations des autres effets électrostatiques dans la molécule. La molécule totale, mais privée du proton, constitue un ensemble négatif dont l'attraction sera d'autant plus forte que la distance *d* sera plus petite. Il en résulte cette proposition paradoxale que l'hydrogène est d'autant plus solidement attaché que le carbone est plus négatif. La mobilité de H varie donc dans le même sens que celle des halogènes, et en sens contraire à celui des autres substituants positifs.

Remarquons que nous serions arrivés au même résultat si nous avions employé la forme de raisonnement qui a conduit au succès de la théorie de Kossel en chimie minérale, c'est-à-dire dans le domaine des électrovalences. Il consisterait à considérer le carbone et l'hydrogène comme deux charges ponctuelles, l'une négative, l'autre positive, caractérisées par une sphère d'action impénétrable. Alors la force d'attache est d'autant plus grande que la distance est plus faible. Seulement dans cette représentation on ne voit pas bien comment les variations de polarité du carbone peuvent se traduire par un changement de rayon de la sphère d'action.

Les résultats expérimentaux sont conformes à cette manière de voir. L'hydrogène possède, en effet, les mêmes accroissements de mobilité que les halogènes, chaque fois qne la résonance n'intervient pas. Ainsi les radicaux tertiaires, nettement positifs, communiquent à l'hydrogène directement lié une mobilité très nette. D'autre part, on ne connaît pas d'exemple où un radical franchement positif tel que CCl^3 rend mobile un hydrogène en α.

La mobilité de H sera donc sous une triple influence:

1° La résonance, où il se comporte comme un ion positif ordinaire:

2° La polarité induite où il se comporte comme les halogènes;

3° La solvatation qui lui est propre ou qui du moins prend avec lui une importance particulière.

Quand la résonance domine la polarité induite, ce qui est fréquent, nous avons bien les phénomènes prévus page 1339. Mais il y a des différences expérimentales assez nettes entre la synionie du bromure d'allyle et celle des composés énoliques pour qu'on désire les interpréter.

L'hypothèse de la solvatation de l'ion H est commode pour expliquer ce résultat. Elle permet de rendre compte de la différence fondamentale entre les desmotropies du genre prototropie et les autres. Dans les desmotropies du genre allylique par exemple :



$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br \rightleftarrows R\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH^2$$

la nature du solvant influe peu sur l'équilibre des deux formes. Dans les prototropies au contraire, le solvant a une grande influence, par exemple sur le rapport énol : cétone. C'est, en effet, que l'équilibre est réalisé par migration d'un ion H^+, et que celui-ci n'est libre que sous forme solvatée. Sa position d'équilibre dépend alors des rapports d'un ion solvaté avec les deux pôles négatifs possibles, le carbone ou l'oxygène; de tels rapports dépendent évidemment de la nature du solvant. Au contraire, l'ion Br, par la

nature de sa constitution électronique n'a pas tendance à se soivater.

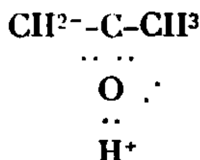
Les bases étant ainsi posées, nous pouvons discuter quelques exemples.

Cas des résonateurs. — Les résonateurs modifient complètement la valeur de la mobilité de H. On remarque ceci : Les résonateurs amphotères ont une influence sur la mobilité de H très inférieure à celle des résonateurs positifs. Cette différence s'interprète facilement : la théorie de la résonance telle que nous l'avons exposée dans le cas des substituants négatifs ne s'applique pas à la mobilité de H. En effet, la facilité d'ionisation de la liaison C — H ne mesure pas seule la mobilité de H ; celle-ci dépend encore de la durée de vie de l'ion H^+ solvaté. L'effet de résonance n'a aucune influence sur la durée de vie de H^+ dans tous les cas où l'ion multipolaire est symetrique ; le groupe vinyle n'aura donc qu'une influence négligeable, puisque, sans polarité propre notable, il modifie très peu l'octet du carbone porteur de H. En ce qui concerne C^6H^5, la tendance nettement négative du radical rend le carbone voisin positif, et augmente donc la mobilité de H. Ici, l'effet de C^6H^5 est autant du domaine de la polarité induite que de celui de la résonance.

Le cas des résonateurs positifs est tout autre : d'une part, par polarité induite, ils rendent souvent négatif le carbone en α et peuvent nuire dans une certaine mesure à l'ionisation de H.

Mais d'autres effets l'emportent sur celui-là. Ainsi, en dehors des molécules du solvant qui peuvent être des seuils éventuels de solvatation, le proton trouve à côté de lui sur la même molécule un atome plus négatif que C (c'est O ou N). Si l'ionisation de H ne peut se faire avec résonance, c'est-à-dire avec ionisation de la double liaison, les forces de solvatation sont peu intenses, mais suffisantes pour permettre cependant des substitutions beaucoup plus faciles que chez les carbures. Mais l'ionisation peut également se faire par résonance des non-saturations ; c'est ce qui arrivera toutes les fois que le résonateur est assez énergique, ou qu'il en existe en α un assez grand nombre. Alors, l'atome d'oxygène n'apparaît plus comme entouré de trois doublets offrant des possibilités d'autosolvatation, mais comme un véritable pôle négatif ; la solvatation de H correspond dans ce cas à une véritable tautomérie avec existence transitoire ou stable d'uue forme énolique.

Ce raisonnement montre que : les résonateurs positifs favorisent toujours la substitution de H, qu'il existe ou non une forme énoliqne ; toutefois, dans ce dernier cas la substitution de H par Na est plus aisée, mais Na se fixe alors sur l'oxygène. En l'absence de forme énolique, il peut exister une forme transitoire et éphémère d'autosolvatation :



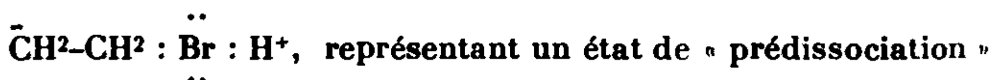
suffisante pour permettre la substitution de H ; dans ce cas, Na se

fixe sur C; or, il est démontré que les dérivés sodés des cétones ne correspondent pas forcément à la forme énolique, puisque des monocétones donnent des dérivés disodés.

Ces constatations viennent confirmer les raisonnements que nous avons faits plus haut pour établir la classification théorique des résonateurs positifs.

En somme, s'il est commode de traiter ensemble les effets de résonance sur les substituants négatifs et sur H, nous voyons qu'en dernière analyse, le phénomène, tout à fait identique dans ses manifestations, ne l'est plus du tout dans son mécanisme. La mobilité de H en particulier ne peut servir à comparer entre eux les résonateurs amphotères comme nous l'avons montré.

Autres exemples d'aatosolvatation. — D'une façon générale, toutes es fois qu'il existe sur une molécule des atomes N, O, Cl, etc., portant des doublets libres, on peut attendre une autosolvatation de l'ion H qui en augmente la mobilité; pratiquement le fait est peu sensible lorsque l'hydrogène considéré est porté par du carbone, car les solvants dans lesquels on opère portent en général des seuils de solvatation d'une efficacité égale à celle des seuils d'autosolvatation. Toutefois, le départ de ClH chez les dérivés halogénés en présence de potasse peut être considéré comme dû en partie à l'action du chlore sur l'hydrogène du carbone voisin; il y aurait des ions éphémères :



$\bar{C}H^2$–CH^2 : $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}$: H^+, représentant un état de « prédissociation »

Comme nous avons déjà donné d'autres interprétations de ce départ facile, nous n'insisterons pas; nous étudierons seulement l'acidité des acides organiques carboxylés, et celle des énols et phénols qui se traiterait identiquement.

C'est un fait bien connu que des groupements tels que Cl, O, NO^2, SO^3H, etc., renforcent l'acidité des acides quelle que soit leur position dans la molécule. Nous avons déjà donné des explications de ce fait dans des cas particuliers. Ces explications ne peuvent être généralisées.

Dans certains cas, on peut faire appel à l'influence β. L'acide R-COOH est d'autant plus fort que l'oxygène porteur de H a son octet plus dilaté, c'est-à-dire est sollicité plus fortement par des influences positivantes; ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, un acide sera d'autant plus fort que le radical R sera plus positif (influence β de R). Ceci suffit à expliquer que l'acide formique est plus acide que l'acide acétique, lui-même plus acide que l'acide carbonique. On voit également nettement la grande acidité de l'acide oxalique.

Dans d'autres cas, on peut faire intervenir la résonance d'ionisation; on explique ainsi que les acides benzoïque et acrylique sont plus acides que les acides saturés correspondants.

En ce qui concerne les acides α-mono-halogénés, on pourrait à la rigueur faire intervenir l'influence γ de l'halogène, mais nous tombons en plein arbitraire, car nous avons répudié l'influence γ dans tous les autres cas; l'interprétation se condamne d'ailleurs

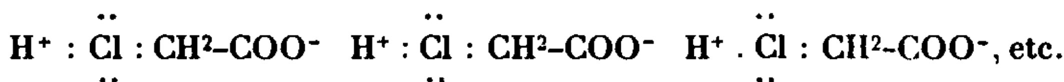
d'elle-même car les acides β et γ halogénés sont également pins acides que les acides non halogénés, et il devrait y avoir un effet δ de sens contraire à celui des effets γ et ε.

C'est pourquoi nous préférons l'hypothèse de l'autosolvatation, le proton peut se fixer plus ou moins solidement sur les doublets libres des atomes négatifs de la molécule. Or il est évident que le proton restera de préférence sur l'oxygène carboxylique qui porte une charge effective plutôt que sur les autres seuils d'autosolvatation; ne pourront entrer en concurrence avec O que les atomes au moins aussi négatifs que lui; N par exemple ne renforcera jamais l'acidité, ce que l'expérience vérifie. Pour O, il faudra la proximité ou l'accumulation des atomes, par exemple des groupes NO^2, SO^3R.. Seuls les halogènes auront une influence notable, même lorsqu'il n'en existe qu'un dans la molécule et d'autant plus marquée qu'ils sont plus voisins du carboxyle; et ceci est très bien vérifié par l'expérience, l'acidité de l'acide α-chlorobutyrique est très supérieure à celle de l'acide butyrique, les acides β et γ-chlorobutyriques ne sont que légèrement plus acides que l'acide non chloré, le second un peu moins que le premier; or les distances du carboxyle sont nettement plus grandes dans le chaîne, un peu plus dans l'espace pour le second.

Mais si l'autosolvatation explique bien une facilité accrue de substitution de l'hydrogène, c'est-à-dire des réactions plus faciles, est-elle compatible avec les autres critères de l'acidité?

Au point de vue de la concentration des ions H, du coefficient de partage, aucune difficulté; les ions H autosolvatés peuvent très bien avoir des propriétés tout à fait analogues à celles des ions H unis au solvant, par exemple les ions hydratés.

Pour la conductibilité électrique, on peut aussi en rendre compte : les ions autosolvatés d'acide chloroacétique forment des dipôles qui s'orientent dans le champ de la façon suivante :



$$H^+ : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} : CH^2\text{–}COO^- \quad H^+ : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} : CH^2\text{–}COO^- \quad H^+ \,.\, \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} : CH^2\text{–}COO^-, \text{etc.}$$

Par échange de protons entre ces dipôles, les ions H^+ progresseraient bien vers la cathode, et les ions $ClCH^2\text{–}COO^-$ vers l'anode.

Mais l'effet cryoscopique est plus difficile à interpréter.

Ces hypothèses sont un peu inattendues, mais le fait à expliquer est tellement déconcertant que nous avons osé les émettre.

Evidemment l'accumulation des halogènes ne peut qu'augmenter la probabilité d'autosolvatation, donc l'acidité; celle-ci augmente aussi lorsque les autres effets sont concordants : ainsi, le radical $Cl^3\text{–}C$- est l'un des rares non résonateurs que l'on puisse affirmer très positif; il y a là, à cause de la constitution stérique de la molécule, un cas exceptionnel de transmission de l'influence du chlore jusqu'en γ; cette transmission, jointe à l'accumulation des halogènes près du carboxyle fait de l'acide trichloroacétique le plus fort des acides carboxylés.

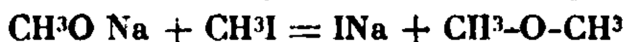
Mobilité des métaux en chimie organique. — La question semble se rattacher de très près à celle de la mobilité de H. Mais, dans les dérivés organiques des métaux ceux-ci présentent des mobilités se

classant en gros dans l'ordre inverse de celles de l'hydrogène que le métal remplace.

Cependant les liaisons des métaux, du sodium par exemple, sont certainement des électrovalences, et puisque nous déterminons toujours la mobilité de H en considérant sa liaison comme une électrovalence, il semblait a priori que l'on dût trouver le même ordre dans les mobilités.

Il n'y a cependant là aucune contradiction comme nous l'alions voir.

Considérons une réaction organominérale telle que :



$$CH^3O\ Na + CH^3I = INa + CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$$

Les réactions de ce type sont en principe toujours possibles, et pratiquement se font avec des vitesses plus ou moins grandes, avec des dégagements de chaleur plus ou moins notables.

Un certain nombre d'entre elles sont réversibles, et l'équilibre est alors plus ou moins déplacé dans un sens ou dans l'autre.

Ce qu'on appelle alors facilité de réaction, c'est le plus souvent l'énergie qu'elle dégage; dans le cas de réaction réversible, une réaction est considérée comme d'autant plus facile que la limite qui lui correspond est plus voisine du bilan d'une réaction quantitative.

Ainsi, on pourra dire que CH^3Na réagit plus énergiquement sur l'eau que CH^3ONa, parce que la première réaction dégage plus de chaleur que la seconde, et est complète, alors que la seconde demeure légèrement réversible.

Nous allons montrer que la facilité de réaction est tout à fait indépendante de la facilité d'ionisation de Na. Revenons à l'action du méthylate de sodium sur l'iodure de méthyle. D'après notre théorie, il y a toujours une concentration en ions I^- et CH^{3+} extrêmement faible; au contraire l'électrovalence CH^3O-Na s'ouvre avec une facilité relativement grande, puisqu'on considère les sels métalliques, même ceux des acides très faibles comme toujours ionisés. La vitesse de réaction ne dépend donc guère que de la mobilité de l'iode dans CH^3I. Si cette ionisation était spontanée, et non induite dans chaque cas particulier par le réactif antagoniste, on devrait s'attendre à trouver une vitesse de réaction égale pour tous les dérivés métalliques et CH^3I.

On peut en tout cas dire que la réaction de CH^3ONa sur divers halogénures est une de celles qui mesure le plus spécifiquement la mobilité de l'halogène dans ces composés.

En ce qui concerne l'énergie dégagée par la réaction, les résultats sont tout autres : L'ionisation ou la désactivation d'une électrovalence ne nécessitent ni ne fournissent aucune énergie importante. L'énergie principale de la réaction réside donc dans la différence entre le complément critique d'énergie d'ionisation de $CH^3O\ CH^3$ et celui de l'ionisation de CH^3I. Cette différence est positive, car l'oxyde de méthyle est chimiquement bien plus inerte que l'iodure de méthyle, c'est-à-dire que la covalence CH^3-OCH^3 est plus stable que la covalence I-CH^3 comme d'ailleurs le veulent nos théories.

Ce raisonnement est en tous points identique à celui que l'on fait

pour montrer la constance de la chaleur de neutralisation des acides forts par les bases fortes et qui mesure la chaleur de formation de la valence H-OH.

Dans notre exemple, la chaleur de réaction dépend finalement de l'affinité du radical primitivement lié à l'halogène pour le radical primitivement lié à Na, le mot affinité signifiant ici le complément critique nécessaire pour ioniser leur liaison. Si nous maintenons constant le réactif CH^3I et faisons varier le radical R lié à Na, l'énergie dégagée par la réaction varie avec la tendance qu'a l'ion R à former une covalence avec CH^3. Or CH^3, comme la plupart des radicaux organiques, s'ionise avec le signe + presque toujours; R devrait donc s'ioniser avec le signe —, et la covalence R-CH^3 est d'autant plus stable que R est moins négatif. Aussi les dérivés sodés CH^3Na, NH^2Na, HONa, ClNa ont un sodium de moins en moins mobile, si l'on appelle mobilité l'énergie de réaction. Or, les mobilités de H dans les hydrures correspondant à ces dérivés sodés se classent bien dans l'ordre inverse.

Il est à remarquer que NH^3 déplace quantitativement Na de CH^3Na, de même HOH vis-à-vis de NH^2Na, et ClH vis-à-vis de NaOH.

C'est que la liaison nouvelle qui se forme entre H et le radical qui portait primitivement Na n'est pas une électrovalence; elle n'en a les modalités d'ionisation apparentes que grâce au phénomène de solvatation dont nous avons parlé. Au point de vue énergétique d'ailleurs, ces réactions se font toutes avec dégagement de chaleur, puisque H est moins mobile dans l'hydrure obtenu que dans l'hydrure initial, tandis que les dérivés sodés initiaux et finaux possèdent des ionisations beaucoup moins différentes.

On traiterait d'une façon assez analogue les dérivés magnésiens; toutefois l'existence d'un complexe de solvatation entre l'organomagnésien et l'éther diminue la mobilité de MgBr, et troublerait peut-être certaines interprétations. On ne peut plus assimiler exactement la liaison R-MgBr à une électrovalence.

Nous terminerons en repoussant comme contraire à la logique cet énoncé commode et courant qui prétend expliquer ainsi la raison des doubles décompositions organominérales :

CH^3I réagit sur CH^3O Na parce que I et Na ont tendance à s'unir; il faut dire CH^3I réagit sur CH^3O Na parce que CH^3 et OCH^3 ont plus tendance à s'unir que CH^3 et I.

Dans le premier énoncé, le mot tendance représente en réalité une complète indifférence; dans le second, il donne une idée exacte de la localisation de l'énergie dégagée dans la réaction.

Polarité de H.

Le noyau H est peu avide d'électrons; nous n'en donnons pour preuve que sa facile ionisation sous forme de proton qui évolue ensuite suivant le mécanisme que nous préconisons. Isolé au bout d'une chaîne, ce noyau suit assez fidèlement le mouvement des électrons de son doublet, et ne peut imposer à la molécule une polarité notable; il lui manque pour cela un octet qui par sa

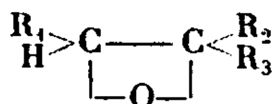
rigidité peut s'opposer aux déplacements induits sur la ligne de valence.

Le noyau H ne peut trouver quelque chose d'un peu semblable à une *réaction d'octet* que dans les effets électrostatiques des atomes qui l'entourent dans l'espace; les H voisins le repousseront, les électrons des octets de Br, O, N au contraire l'attireront. Il en résultera des rotations de la ligne de valence CH, rotations qui se traduiront par une modification de la polarité des autres liaisons de ce carbone. Nous en avons traité quelques exemples simples au moyen de nos théories stéréoélectroniques.

La conclusion fondamentale est celle-ci: *H est de tous les substituants celui qui a le moins nettement une polarité propre.*

Si le nombre des substituants encombrants, la rigidité de la molécule, sa nature stérique s'opposent à une rotation notable des lignes de valence, et si la direction des lignes de valence peut être considérée comme la même dans tous les représentants d'une série, il est alors naturel de considérer H comme doué d'une faible polarité positive, due à son peu d'affinité pour son doublet de covalence qui peut se rapprocher assez de C.

En particulier, dans la rupture des oxydes d'éthylène :



la capacité affinitaire de H est faible, c'est-à-dire que H est positif, toutefois, sa positivité est plus faible que celle de $C^6H^5CH^2$-, et n'est en rien comparable à sa mobilité sélective sur les carbones négatifs.

Dans CH^3Br, l'effet stérique que nous avons décrit plus haut fait disparaître complètement cette polarité positive, et l'accumulation de 3H laisse au brome une bonne mobilité.

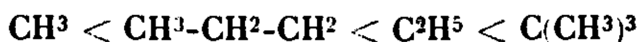
En ce qui concerne CH^3 lié à C, ce radical semble être nettement le plus négatif des radicaux acycliques. Ce résultat peut être attribué à l'influence β des trois H qui substituent le carbone.

En effet, le raisonnement que nous avons fait pour montrer la positivité de CH^3 dans le bromure de méthyle ne tient plus ici; le carbone substitué à CH^3 n'est pas comme le brome entouré d'électrons qui attirent les protons. Il n'y a pas non plus, si l'on suppose le carbone voisin tétrasubstitué (ce qui est la meilleure condition pour la bonne transmission de la polarité), d'autres hydrogènes voisins de ceux que nous considérons; on peut donc penser que les protons ne seront soumis qu'à des forces extérieures assez petites, et qu'ils garderont sensiblement par rapport au noyau C la place qu'ils occupent dans le méthane. CH^3 se conduit alors comme un radical trisubstitué par trois éléments positifs et il est naturel de lui supposer alors une polarité négative, ainsi que le veut l'expérience.

Lorsque CH^3 s'éloigne encore dans la chaîne, il peut garder aussi cette polarité négative; le radical CH^3-CH^2 peut alors être considéré comme substitué par 2H et par un CH^3, la forme générale de l'octet sera assez peu modifiée; la négativité de CH^3 sera ou inchangée ou légèrement augmentée les H de CH^2 pouvant produire sur CH^3 de

légères rotations de valence en sens inverse de celles que produirait Br. Tous ces faits s'accordent à rendre logique une plus faible négativité pour C^2H^5 que pour CH^3; *a fortiori* doit-on retrouver une plus faible négativité chez le radical pseudobutyle. Quant à CH^3-CH^2CH^2 il doit être un peu plus négatif que C^2H^5, n'ayant pas les mêmes raisons que lui d'être positif.

Nous arriverions ainsi à une théorie de la polarité alternée induite par les H des CH^3 terminaux. Théoriquement, rien ne s'oppose à une telle alternance, non que les conditions nécessaires à l'alternance soient rigoureusement réalisées, mais parce que les conditions stériques agissent, tout au moins dans les exemples donnés dans le même sens que les polarités induites. La méthode de la double fonction conduit à écrire :



$$CH^3 < CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2 < C^2H^5 < C(CH^3)^3$$

Il y aurait évidemment là un bel exemple d'alternance, qui ne coïncide pas du tout avec la classification tirée de la mobilité de Cl directement lié, laquelle donne :



$$CH^3CH^2CH^2 < CH^3CH^2 < CH^3 < C(CH^3)^3$$

Nul exemple ne fait mieux voir que la polarité des radicaux n'est pas une caractéristique intangible de ces radicaux. Mais la méthode de la double fonction, pourtant sensible, ne permet pas de classer C^2H^5 par rapport à C^3H^7 d'une façon très certaine.

C'est pourquoi nous n'avons pas crû devoir faire figurer C^3H^7 dans les résultats généraux de la page 1356 (classification tirée de la capacité affinitaire).

Quoi qu'il en soit, la première suite d'inégalités, si de nouvelles expériences la vérifient, s'accorde bien avec nos prévisions théoriques.

On peut voir que notre convention de prendre pour polarité nulle celle d'un radical linéaire assez long n'est pas tout à fait arbitraire, puisque en dehors de perturbations comme celles apportées par un élément négatif (Br, OH) l'alternance se poursuit assez loin; CH^3, C^2H^5, C^3H^7,... peuvent être considérés comme tendant régulièrement vers cette polarité nulle par valeurs alternativement inférieures et supérieures.

Les ramifications n'enlèvent rien au mécanisme pourvu qu'on les effectue symétriquement; on arriverait ainsi à des molécules ne comprenant que des carbones quaternaires et des CH^3 aux extrémités; considérées assez loin de ces extrémités, ces molécules ont la structure du diamant; il nous est impossible de repérer chimiquement la polarité de ces carbones, mais nous connaissons avec précision la distance de deux d'entre eux que nous a fourni l'étude aux rayons X. Cette demi distance est le rayon de l'octet moyen. Il n'est pas impossible qu'un jour prochain il devienne possible de mesurer la distance de deux carbones voisins quelconques, ce qui permettrait des vérifications des théories de la polarité.

CONCLUSIONS.

Nous avons fait un gros effort pour essayer de mettre un peu d'harmonie dans l'anarchie parfois déconcertante des théories

chimiques. Cet effort nous a bien donné quelques résultats solides, quelques autres plus incertains; pou de faits résistent totalement à notre interprétation, mais les difficultés matérielles restreignent singulièrement le champ d'application rémunératrice de nos théories; le maniement en reste délicat, et si nous gardons le vague espoir de voir les théories purement ioniques entrer rapidement dans le domaine de l'enseignement, nous nous rendons bien compte que les théories de la mobilité ont besoin d'être très simplifiées. Mais si nous souhaitons vivement l'éclosion de théories plus simples en même temps qu'aussi générales, nous n'avons actuellement de ce côté aucun espoir immédiat.

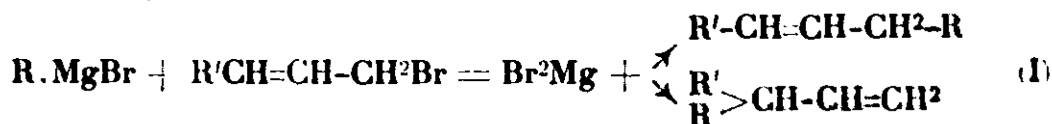
Les idées que nous avons remuées, les faits que nous avons examinés au cours des cinq années consacrées à la rédaction de ce mémoire nous ont amenés à déclarer la faillite à peu près générale des théories classiques. Cette œuvre de démolition, nous l'avons faite bien malgré nous, car notre idée première était de bâtir, et non d'abattre.

Considérant que cette partie de notre tâche est la moins intéressante, nous souhaitons vivement que d'autres s'installent sur un terrain déblayé pour construire un édifice plus commode, et plus élégant. N'ayant aucune prétention d'exclusivité dans une œuvre très imparfaite et qui n'est pas tout à fait la nôtre, puisque nous avons emprunté des matériaux un peu partout, nous serions récompensés de notre essai, si la lecture de ce travail suscitait un effort vers la solution d'un problème que nous considérons, peut-être à tort, comme l'un de ceux qui présentent un intérêt d'actualité.

N° 108. — Réaction anormale de doublement des radicaux allyle β-substitués; par Ch. PREVOST et G. RICHARD.

(6.7.1931.)

Daus le but d'élucider une réaction secondaire accompagnant la condensation :



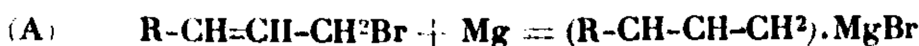
$$R.MgBr + R'CH{=}CH{-}CH^2Br = Br^2Mg + \begin{cases} R'{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}R \\ {R' \atop R}{>}CH{-}CH{=}CH^2 \end{cases} \qquad (I)$$

nous avons étudié sur un exemple la réaction :

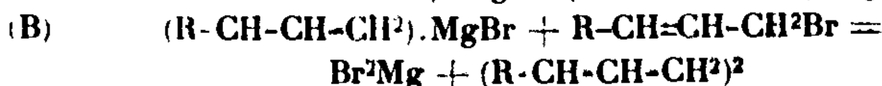


$$2R{-}CH{=}CH{-}CH^2Br + Mg = Br^2Mg + (R{-}CH{-}CH{-}CH^2)^2 \qquad (II)$$

Cette réaction peut être considérée comme s'accomplissant en deux phases :



$$(A) \qquad R{-}CH{=}CH{-}CH^2Br + Mg = (R{-}CH{-}CH{-}CH^2).MgBr$$



$$(B) \qquad (R{-}CH{-}CH{-}CH^2).MgBr + R{-}CH{=}CH{-}CH^2Br = Br^2Mg + (R{-}CH{-}CH{-}CH^2)^2$$

Nous avons écrit entre parenthèses les radicaux allyliques β-substitués pour ne rien présumer de la nature de leur attache soit à BrMg, soit entre eux.

Or nous devions nous attendre à une anomalie de la réaction (B), d'après ce que nous savions de la réaction (I).

Mais l'anomalie ne doit pas forcément s'arrêter là.

Eu effet, la réaction (A) peut être elle-même anormale, c'est-à-dire donner naissance non pas exclusivement au magnésien.



$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2.MgBr$$

Mais aussi à sou isomère.



$$R\text{-}CH.(MgBr)\text{-}CH{=}CH^2$$

Enfin, même dans le cas où la formation du magnésien serait normale, il ne serait pas absurde d'admettre que ses réactions ne le soient point; l'un de nous l'a constaté sur de nombreux composés allyliques (Ch. Prévost, *Annales de chimie* (10) 1928, t. **10**, p. 121). Toutefois, ainsi que nous l'avons fait remarquer dans un mémoire récent (Ch. Prévost et A. Kirrmann, *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 228) l'ionisation d'une liaison très fragile, comme celle de C à MgBr ne fait pas intervenir forcément l'ionisation de la double liaison voisine, et il n'est pas absurde de supposer que les magnésiens une fois formés agissent normalement.

Quoi qu'il en soit : en supposant normales la formation du magnésien et sa destruction, le doublement ne devait conduire qu'à deux carbures :



a) $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}R$ et





b) $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH(R)\text{-}CH{=}CH^2$

En supposant la formation du magnésien anormale, on devait attendre en plus le carbure :





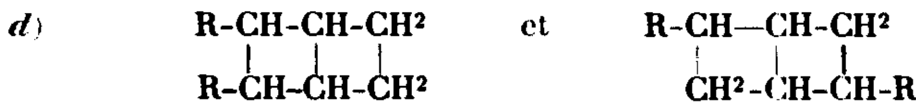
c) $CH^2{=}CH\text{-}CH(R)\text{-}CH(R)\text{-}CH{=}CH^2$

En supposant la réaction du magnésien anormale, c'est-à-dire mettant en présence les ions



$$R\text{-}CH^+\text{-}CH^-\text{-}CH^{2+} \text{ et } R\text{-}CH^-\text{-}CH^+\text{-}CH^{2-}$$

il n'était pas absurde, quoique peu probable de trouver en outre les carbures :



d) R-CH-CH-CH² / R-CH-CH-CH² (liés verticalement) et R-CH—CH-CH² / CH²-CH-CH-R (liés verticalement)

Expérimentalement, nous avons trouvé dans le cas où R est C^2H^5 le carbure *a*) et le carbure *b*), identifiés avec une certitude absolue, le carbure *c*) dont la formule a été établie avec une très bonne probabilité, et des traces d'un autre carbure qui n'a pu être ni purifié, ni identifié.

Nous pouvons donc affirmer à l'heure présente que la formation du magnésien ou sa destruction est anormale. Il ne nous est pas donné de localiser la phase de la réaction qui s'accomplit avec une transposition partielle.

Partie expérimentale.

Le bromure de β-éthylallyle a été préparé suivant la technique habituelle : condensation de l'acroléine avec le bromure d'éthylmagnésium, action de Br^3P sur le vinylcarbinol résultant.

L'action du magnésium a été conduite exactement comme dans la préparation d'un réactif de Grignard, mais à raisou d'un atome-gramme de Mg pour deux molécules de bromure. Nous avons employé 260 gr. de celui-ci.

En pratique la réaction n'est pas complète avec ces proportions, car le bromure de magnésium formé donne avec l'éther une couche peu fluide non miscible à l'ensemble qui enrobe le magnésium au bout d'un certain temps. Il convient donc de décanter à l'abri de l'humidité la couche supérieure, et de lui ajouter de nouveau une petite quautité de Mg pour remplacer celle qui a échappé à la réaction. Nous allons voir que, même avec cette précaution, la disparition du bromure allylique n'est pas tout à fait totale.

Après traitement par l'eau, séparation et dessiccation, la solution éthérée a été rectifiée avec soin. Cette opération est extrêmement délicate à cause du grand nombre de produits bouillant à des températures peu différentes.

La rectification a été conduite en partie sous 120 mm., en partie sous 19 mm., pour des raisons de commodité, mais les points d'ébullition des produits trouvés ont été déterminés d'une part sous chacune de ces pressions, d'autre part sous la pression ordinaire.

Voici la liste des produits trouvés :

1° 4 cm^3 de bromure d'éthylallyle inattaqué (Eb. 60-65 sous 120 mm.).

2° 1,5 cm^3 d'un corps passant de 75 à 83 sous 120 mm. contenant encore un peu de brome, mais paraissant constitué en majorité par des carbures. Il ne nous a pas été possible de le purifier davantage.

Viennent ensuite trois carbures parfaitement séparés après 10 tours de distillation, en ne laissant que 25 0/0 environ dans les fractions intermédiaires devenues trop peu abondantes pour une nouvelle rectification :

5 cm^3 d'un carbure bouillant à 88-89° sous 120 mm. [carbure (*c*)].
62 cm^3 d'un carbure bouillant à 97° sous 120 mm. [carbure (*b*)].
28 cm^3 d'un carbure bouillant à 63° sous 19 mm. [carbure (*a*)].

Enfin des produits de queue (8 cm^3) bouillant sans point fixe à partir de 90 sous 19 mm. qui semblent être des carbures ($d = 0,79$, $n = 1,44$) ce sont sans doute des produits de condensation.

Le rendement global en carbures (*a*), (*b*) et (*c*), en tenant compte des fractions intermédiaires qui sont des mélanges de deux de ces carbures atteint à peine 80 0/0, mais les nombreuses rectifications ont entraîné des pertes inévitables, et il est permis de penser que le rendement réel n'est pas éloigné de 90 0/0.

Etude des carbures (a), (b) *et* (c).

Les trois carbures étaient totalement inconnus ; nous avons entrepris l'étude complète des deux premiers, pour le troisième nous ne disposions pas d'une assez grande quantité de matière, mais le

carbure semble identique à un carbure inédit obtenu par une autre méthode; si cette identité est réelle comme nous le pensons, la double origine du carbure ne lui laisse comme possible que la formule proposée :

Constantes physiques des trois carbures.

	Ebullition sous			Densité à 23°	Indice (D) à 23°	R. M.	
	19 mm.	120 mm.	742 mm.			Trouvée	Calculée
(*a*)	63°	108°	166°5	0,7559	1,4356	47,69	47,44
(*b*)	52°5	97°	156°	0,7540	1,4324	47,50	
(*c*)	40-42°	88-99°	144°	0,7526	1,4315	47,51	

L'aspect de ces constantes montre bien d'une part que les carbures ne sont ni l'un ni l'autre érythréniques, ce qui entraînerait une exaltation de la R. M. D'autre part une même modification de la structure entre (*a*) et (*b*) d'une part, (*b*) et (*c*) d'autre part, entraîne bien un abaissement égal des points d'ébullition, et un abaissement régulier des autres constantes.

Etude du carbure (a) (linéaire) : Décadiène 3.7.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 86,54; H 0/0, 13,01. — Théorie : 86,95 et 13,05.

Oxydation permanganique. — Un seul monoacide : l'acide propionique : Eb. 141-142°, $n_D^{21} = 1,3858$.

Sel d'argent : Ag 0/0, 59,66. — Théorie, 59,66.

Un seul diacide : l'acide succinique; F. 180° (preuve du mélange).

La formule du carbure est donc établie sans aucune ambiguïté.

Indice de brome en solution chlorocarbonique diluée, après 10 minutes de contact à la lumière diffuse : 328/138; théorie, 320/138 (très léger dégagement d'hydracide).

Plusieurs tétrabromures dont un solide seul isolé; F. 70-71°.

Analyse. — Br 0/0, 69,51; théorie, 69,87.

Etude du carbure (b) (une fois ramifié) Ethyl 3 octadiène 1.5.

Cryoscopie acétique : M. pour une dilution de 1/20 : 149; pour une dilution de 1/40 : 144; limite par extrapolation : 139; théorie, 138.

Analyse : C 0/0, 86,98; H 0/0, 13,12; Théorie, 86,95 et 13,05.

Oxydation permanganique. — Un seul monoacide : l'acide propionique; Eb. 138-142°; sel d'argent : Ag 0/0 = 59,64; Théorie, 59,66.

Deux diacides : 1° l'acide carbonique isolé à l'état gazeux; 2° l'acide monoéthylsuccinique F. 96-97° au lieu de 98°,5 pour l'acide pur; analyse du sel d'argent : Ag 0/0, 60,00; Théorie, 60,00.

Indice de brome (comme ci-dessus) : 334/138; Théorie : 320/138 (légère substitution).

Pas de tétrabromure cristallisé isolable.

La formule du carbure (*b*) est encore établie sans ambiguïté.

Etude du carbure (c) (biramifié) 3.4 diéthyl hexadiène 1.5.

Analyse : C 0/0, 86,83; H 0/0, 12,94; Théorie : 86,95 et 13,05.

L'oxydation permanganique n'a pu être faite, faute de matière.

Indice de brome : 336/138; Théorie, 320-138 (légère substitution).

Tétrabromures complètement liquides à la température ordinaire. A — 80°, en solution dans l'éther de pétrole, leur mélange laisse déposer des cristaux; il fut assez difficile d'en isoler quelques-uns qui, purifiés, fondent vers 35°. L'analyse n'a pu être faite, faute de matière.

En résumé, la formule du troisième carbure est établie moins solidement que celle des deux autres; il est vrai que nous ne disposions que de cinq grammes environ, dont une partie fut perdue en essais infructueux pour obtenir un tétrabromure analysable.

Néanmoins, les constantes physiques rendent très probable la formule proposée; d'autre part ces constantes sont les mêmes à très peu près que celles du carbure le moins volatil obtenu par ailleurs dans l'action du dibromure d'hexatriène sur le bromure d'éthylmagnésium. La formation de ce carbure correspond pour nous à une réaction anormale des deux atomes de brome, analogue à la réaction (I) :

$$Br\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}Br + 2C^2H^5.MgBr$$

$$= \text{(entre autre choses)} \quad CH^2{=}CH\text{-}\underset{C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH{=}CH^2$$

formule confirmée par l'absence d'exaltation de la R. M. et par le point d'ébullition le moins élevé de ceux des isomères qui l'accompagnent (la préparation de ce carbure sera publiée ci-après).

Voici ses constantes : Eb. 87-90° sous 120 mm, $D_{23} = 0{,}7532$; $n_D^{23} = 1{,}4313$; R. M. = 47,56; théorique, 47,44.

Mais le carbure obtenu dans cette dernière réaction en quantité encore plus faible qu'ici n'a pas non plus été étudié complètement.

N° 109. — Action des bromures α-éthyléniques sur les bromures organomagnésiens; résultats d'ensemble; par Charles PREVOST.

(6.7.1931.)

Dans une communication précédente (1), nous avons montré que le produit principal de l'action (A) d'un dérivé magnésien R MgBr sur un bromure allylique R′-CH=CH-CH²Br est constitué par un mélange de deux carbures :

$$\text{(I)} \quad R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2R' \qquad \text{et} \qquad \text{(II)} \quad {}^{R}_{R'}{>}CH\text{-}CH{=}CH^2$$

L'un ou l'autre de ces derniers prédomine suivant la nature des radicaux R et R′.

(1) Prévost et Daujat, *Bull. Soc. chim.* (4) 1930, t. 47, p. 588.

Nous avons d'autre part montré (Prévost et Richard, ci-dessus, p. 1368) que l'action (B) du magnésium au sein de l'éther anhydre sur le bromure allylique R'-CH=CH-CH^2Br, conduit, dans le cas où R' est C^2H^5, à trois carbures :

(III) R'-CH=CH-CH^2-CH^2-CH=CH-R'

(IV) R'-CH=CH-CH^2-CH(R')-CH=CH^2

(V) CH^2=CH-CH(R')-CH(R')-CH=CH^2

Dans le cas étudié, le second carbure prédomine, le troisième ne se fait qu'en traces.

S'il en est encore ainsi dans le cas où R' est CH^3, ce qui est bien probable, le « dicrotyle » de Charon (*Ann. de Ch.* (7), 1889, t. **17**, p. 217) est en réalité un carbure dissymétrique :



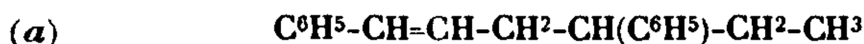
CH^3-CH=CH-CH(CH^3)-CH=CH^2

Nous ne l'avons pas vérifié par nous-même, mais le point d'ébullition : 117° indiqué par Charon est de 10° trop faible pour un carbure linéaire en C^8, et s'accorde au contraire très bien avec la formule ci-dessus.

Il est donc probable que Charon n'a gardé que la portion la plus abondante des carbures, la portion médiane très riche en carbure monoramiflé.

Nous avons constaté d'autre part que lorsque R' est un radical phényle, la réaction (A) donne surtout l'isomère (I). Il semble donc probable que le doublement du radical cinnamyle C^6H^5-CH-CH-CH^2 donne surtout les carbures (III) et (IV), le troisième isomère n'apparaissant qu'à l'état de traces.

Or le doublement de ce radical avait déjà été effectué par Rupe et Bürgin (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 174; 1923), et l'auteur a trouvé effectivement deux carbures, dont le dicinnamyle normal, c'est-à-dire correspondant à la formule (III), et un autre carbure bouillant un peu plus bas et qu'il considère comme :



(*a*) C^6H^5-CH=CH-CH^2-CH(C^6H^5)-CH^2-CH^3

L'analyse de l'auteur correspond en effet à la formule $C^{18}H^{20}$.

L'oxydation avait bien donné l'acide benzoïque et l'acide phénylsuccinique, en bon accord avec la formule :



(*b*) C^6H^5-CH=CH-CH^2-CH(C^6H^5)-CH=CH^2 (carbure IV)

et plus difficilement interprétable avec la formule de l'auteur. Il m'est donc apparu comme probable qu'une légère erreur avait été commise dans l'analyse, cette erreur se traduisant comme c'est fréquent par un défaut sur le carbone et un excès sur l'hydrogène. Nous avons donc repris l'étude du carbure en question dont l'analyse a donné des résultats plus proches de ceux réclamés par notre formule. Par analogie avec les autres cas, et en conséquence de ces faits, je pense que le carbure a effectivement la formule (*b*) et nous dirons que c'est un *isodicinnamyle*. Je n'ai pas pu isoler le carbure biramifié.

En présence des données précédentes, nous avons repris de plus près la réaction :

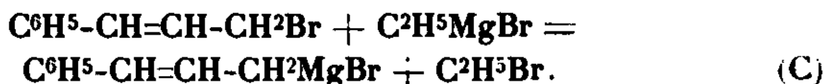


$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br + C^2H^5.MgBr.$$

Nous avions en effet déjà signalé (*loc. cit.*) la présence de dicinnamyles parmi les produits secondaires de cette réaction, nous proposant d'en chercher ultérieurement l'origine.

La conclusion de cette recherche, c'est que la présence des dicinnamyles n'est pas due à l'action d'un excès de magnésium non dissous sur le bromure de cinnamyle, puisque le rendement en dicinnamyles ne diminue pas en employant un magnésien exempt de métal.

C'est alors que nous avons fait l'hypothèse d'un échange fonctionnel :



$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br + C^2H^5MgBr = C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2MgBr + C^2H^5Br. \quad (C)$$

Nous avons en effet pu mettre en évidence la production de C^2H^5Br dans cette réaction, et de plus montrer que le magnésien du bromure de cinnamyle y prend une part active.

En effet, ce magnésien ne réagit pas sur C^2H^5Br; il est donc possible, si nous employons les deux réactifs molécule à molécule do caractériser après la fin de la réaction la présence de bromure de cinnamyl-magnésium libre, et cela par action de l'eau, qui, d'après nos vues doit donner soit le propénylbenzène, soit l'allyibenzène, soit un mélange des deux.

Or nous avons pu caractériser nettement des quantités à peu près égales de ces deux carbures.

De plus, une partie du bromure de cinnamyle étant employée dans la réaction de doublement, cette partie ne détruit que la moitié du bromure d'éthylmagnésium nécessité par la réaction (A). En prenant, comme nous l'avons fait la quantité théorique de dérivé magnésien, il devait en subsister, ce que nous avons pu constater par un dégagement d'éthane au moment de la destruction par l'eau.

Toutes les conséquences de notre hypothèse d'un échange fonctionnel se trouvent donc vérifiées.

Nous avons, à titre d'application, étudié l'action du dibromure d'hexatriène, qui possède deux fois la fonction bromure d'allyle sur le bromure d'éthylmagnésium. $BrCH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br + 2C^2H^5MgBr$. [Réaction (D)].

Il est aisé de voir que la réaction (A) peut conduire cette fois à quatre carbures :

(VI) $C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5$

(VII) $C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CH{=}CH^2$

(VIII) $C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$

(IX) $CH^2{=}CH\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CH{=}CH^2$.

Mais d'autre part l'échange fonctionnel transformant l'un des bromes du dibromure d'hexatriène en groupe MgBr, celui-ci s'éliminant avec un brome de la même molécule pouvait donner de

l'hexatriène, et en s'éliminant avec un Br pris à une autre molécule, un dibromure en C^{12} possédant 2 fois la fonction bromure d'aliyle.

Un tel dibromure, par réaction sur deux molécules de C^2H^5MgBr conduirait à un carbure $C^{16}H^{26}$.

D'ailleurs il n'est pas impossible de concevoir des condensations plus compliquées, conduisant d'une façon générale à des carbures $C^{6n+4}H^{8n+10}$. Il n'est pas impossible non plus de voir le premier C^2H^5 se fixer sur le carbone voisin de l'autre brome en donnant le bromure :


(X) $CH^2Br\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$

qui n'étant plus bromure allylique n'agit plus sur C^2H^5MgBr, et subsiste.

Pratiquement, la réaction apparaissait comme devant être très compliquée. Ne pouvant lui sacrifier des quantités de matière première, nous avons dû nous contenter d'étudier les produits les plus abondants.

Si nous n'avons pas cherché à caractériser l'hexatriène, nous avons par contre mis en évidence de façon certaine le carbure (VII), peut-être accompagné de carbure (VIII), de façon suffisante le carbure (IX); la présence de carbure (VI), accompagné d'un bromure qui peut très bien être le bromure (X), est fort probable.

Enfin, sans pouvoir en préciser la formule développée, nous avons mis en évidence la présence d'un carbure $C^{16}H^{26}$, et de produits plus condensés inséparables par distillation.

Ces preuves nous paraissent suffisantes pour affirmer l'intervention d'un échange fonctionnel dans ce cas comme dans le précédent.

Partie expérimentale.

En ce qui concerne les réactions (A) et (B), nous renvoyons le lecteur aux mémoires cités.

Réaction (C). Nous avons préparé une solution magnésienne au moyen de 2,5 mol. gr. de C^2H^5Br et de 65 gr. de Mg. Celle-ci, après repos à l'abri de l'air et de l'humidité a été décantée, de façon à obtenir un liquide limpide, tout à fait exempt de Mg libre. Nous l'avons titrée par la méthode de Job et Reich, et nous avons réservé pour la réaction un volume de cette solution renfermant exactement 1,5 mol. gr. de C^2H^5MgBr. Nous avons dosé la teneur en C^2H^5Br de l'ensemble du réactif employé. Pour cela, nous avons employé la méthode approximative suivante. 20 cm^3 de la solution sont distillés rapidement; on ajoute au résidu par deux fois 20 cm^3 d'éther anhydre, que l'on distille ensuite et l'on joint les distillats ainsi obtenus, l'éther a entraîné tout le bromure d'éthyle, on ajoute au distillat un volume d'alcool, puis, par petites quantités $1^{gr},5$ de Na, que l'on dissout au réfrigérant à reflux. On fait bouillir pendant de longues heures, et l'on dose le bromure de Na formé. La réaction n'est peut-être pas tout à fait quantitative, mais nous avons vérifié qu'elle permet de déterminer C^2H^5Br avec une précision suffisante. Nous en avons déduit que la solution employée dans la réaction (C) contenait environ 5 grammes de bromure d'éthyle.

Nous avons alors fait agir en solution éthérée 1,5 mol. gr. de bromure de cinnamyle, soit exactement la quantité exigée par la réaction (A), et nous avons laissé reposer 12 heures.

Le liquide se sépare en deux couches ainsi qu'il arrive souvent dans les réactions magnésiennes qui libèrent Br^2Mg.

A la destruction par l'eau, nous avons constaté la présence d'une quantité notable d'éthane, montrant qu'une partie du magnésien était restée inaltérée.

Après traitement habituel, nous avons étudié la solution éthérée. Nous avons pu constater par la méthode exposée plus haut que l'ensemble renfermait environ 21 gr. de C^2H^5Br, soit une augmentation de 16 gr. sur la quantité primitive. Nous évaluons à 30 0/0 environ la quantité d'éther perdue au cours des manipulations. Si l'on admet que le bromure d'éthyle, à peu près aussi volatil, a disparu dans la même proportion, le bromure d'éthyle réellement formé peut être estimé à 22 gr. environ.

Nous avons ensuite étudié la solution éthérée. Disons tout d'abord qu'après départ de l'éther qui entraîne totalement le bromure d'éthyle, elle ne contient plus du tout de brome, mais uniquement des carbures.

Parmi ceux-ci nous avons caractérisé :

a) *L'allylbenzène :* Eb. 55 sous 13 ou 164 sous 749; $n_{18} = 1,50764$; $D_{18} = 0,8849$; R. M. = 39,72; th., 39,68. Nous avons vérifié que le carbure fixe par molécule deux atomes de brome sans substitution, mais que par action d'une quantité double de cet halogène, il donne, avec élimination de 1 BrH le tribromure de cinnamyle : F. 127° identifié avec le même corps préparé par le brome et le bromure de cinnamyle. C'est là une excellente réaction d'identification de l'allylbenzène.

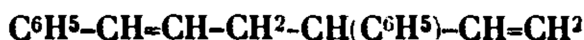
b) *Le propénylbenzène :* Eb. 71 sous 13 et 176 sous 760; $n_{18} = 1,52194$; $D_{18} = 0,8975$; R. M. = 40,12; il y a bien une exaltation comme on l'a signalée chez les homologues du styrolène.

Le carbure fixe 2 atomes de brome par molécule et conduit au dibromure, décrit dans le traité de Beilstein, qui fond à 65-66°.

L'identification de nos carbures est donc certaine; il s'en fait des quantités comparables : 1/30 de molécule environ de chacun.

c) *Les carbures donnés par la réaction* (A) que nous avons décrits antérieurement.

d) *L'isodicinnamyle :*



$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH(C^6H^5)\text{-}CH{=}CH^2$$

Eb. 187-189 sous 13 mm.; $n_{18} = 1,58724$, $D_{18} = 0,9986$; R. M., 78,78; Th., 77,87, nous retrouvons bien une seule exaltation styrolénique.

L'analyse a donné : C 0/0, 92,04; H 0/0, 7,91; Th., 92,31 et 7,69. Pour le carbure contenant 2 H en plus il faudrait : 91,53 et 8,47. Nos chiffres sont donc nettement plus proches de ceux d'un isodicinnamyle, car les erreurs d'analyse ont tendance à se faire dans le sens des écarts observés.

e) *Le dicinnamyle :* F. 81-82°.

Les deux dicinnamyles prennent naissance en quantités comparables; environ 1/15 de molécule pour chacun d'eux.

f) Une faible portion de *produits de condensation* non distillables (quelques grammes seulement).

Les rendements en différents dérivés ne sont pas indépendants les uns des autres; en ramenant tous les chiffres à une molécule gramme de bromure de cinnamyle et à une molécule gramme de bromure d'éthylmagnésium, nous trouvons approximativement en molécules grammes :

Bromure d'éthyle régénéré : 0,14.

Allylbenzène = propénylbenzène : 0,025, soit en tout 0,05.

Ethylcinnamyle : 0,50; isoéthylcinnamyle 0,23, soit en tout 0,73.

Dicinnamyle = isodicinnamyie = 0,045, soit en tout 0,090.

Le tableau ci-dessous montre que ces chiffres s'accordent très bien avec notre théorie de la réaction; il est vrai que nous ne tenons pas compte des produits de condensation, mais l'ordre de grandeur de leur importance correspond sensiblement à la perte de 3 0/0 que nous avons constatée. Il est à remarquer que les rendements sont évalués avec une approximation de l'ordre de 20 0/0 en ce qui concerne les produits secondaires, de 5 0/0 en ce qui concerne les produits principaux; ces rendements s'entendent en ajoutant aux produits purs isolés les fractions intermédiaires, partagées au prorata du rendement en produit pur isolé.

Réaction (D). — Le bromure d'hexatriène a été obtenu par l'action du bromure de phosphore Br^3P sur le divinylglycol. Nous signalerons une particularité de ce dibromure qui permet d'augmenter le rendement de la réaction. Il présente la desmotropie avec des bromures isomères qui prennent naissance dans la même réaction. En séparant le solide obtenu de premier jet, nous n'avons jamais dépassé un rendement de 30 0/0 de la théorie. Mais le liquide essoré, maintenu quelques minutes à 100° puis refroidi, ou bien abandonné longtemps à lui-même redonne de nouveaux cristaux. Après séparation de ceux-ci, on peut recommencer. il est aisé de voir que si le liquide ne contenait que des desmotropes du bromure solide, il serait possible d'opérer une transformation intégrale; il n'en est pas ainsi, car les impuretés s'accumulent, et entravent bientôt la cristallisation; d'autre part le chauffage, même peu prolongé altère profondément le mélange. Quoi qu'il en soit, on peut récupérer environ les 2/3 du bromure obtenu de premier jet, ce qui porte le rendement à 50 0/0.

Disposant de 0,5 mol. gr. de ce dibromure, nous l'avons fait agir sur un excès notable de bromure d'éthylmagnésium, comme dans les autres cas. Nous avons caractérisé dans les produits de la réaction les corps suivants :

Fraction a). — Carbure bouillant à 88-90° sous 120 mm. et à 142-144° sous 754; n_{21} = 1,4322 D_{21} = 0,7541; R. M. 47,15; Th., $C^{10}H^{18}$, = 47,44.

Ce carbure semble identique à l'un de ceux obtenus par action du bromure de β-éthylallyle sur le magnésium. Il a un indice de brome égal à 337/138, l'indice théorique étant 320/138.

Analyse : C 0/0, 86,21; H 0/0, 13,26; Th., 86,95 et 13,05.

Pas de bromure solide analysable; des traces d'un bromure

0,03 (?)

1,00 C^2H^5MgBr — 1,00 $C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH^2Br$ — produits de condensation

0,10 — 0,14 — 0,78 — 0,78 — 0,14 — 0,09 — 0,03 (?)

$C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5$ → 0,50

$C^6H^5\text{-}CH(C^2H^5)CH\text{=}CH^2$ → 0,23

$(C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH^2\text{-})^2$ → 0,045

$C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH(CH\text{=}CH^2)\text{-}C^6H^5$ → 0,045

0,14

$C^2H^5Br + (C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH^2).MgBr$

0,05 (H^2O) — 0,09

(H^2O)

$C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH^3$ — $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{=}CH^2$

C^2H^6 0,10 (?) — 0,14 — 0,025 — 0,025

solide inconnu qui ne semble pas identique à celui tiré du même carbure obtenu par l'autre voie, cette non identité des bromures ne prouve pas que les carbures soient différents, car dans les deux cas nous n'avons disposé que de quelques milligrammes de solide (moins de 1/100 de l'ensemble des bromures); la formule du carbure laisse possibles 6 tétrabromures différents, et les traces de bromures solides n'ont pas été isolées par le même procédé.

Nous admettrons donc qu'il s'agit du carbure (IX).

Nous n'avons eu que 4 cm^3 du carbure, soit un rendement inférieur à 5 0/0.

Fraction b). — Carbure bouillant à 96 sous 120 que nous avons montré être différent du carbure monoramifié obtenu dans le doublement du radical β-éthylallyle. En effet : 1° le point d'ébullition sous la pression ordinaire est nettement plus bas : 153° au lieu de 156°.

n_{14} = 1,4391 ; D_{14} = 0,7609; R. M., 47,69. Il y aurait donc là une légère exaltation. Il est probable qu'il s'agit du carbure (VII) souillé peut-être d'un peu de carbure (VIII) lequel, érythrénique doit avoir une exaltation de 1,7 environ.

Analyse : C 0/0, 86,83; H 0/0, 12,94; Th., 86,95 et 13,05.

L'oxydation permanganique n'a pas permis d'avoir d'autre acide que l'acide butyrique Eb. = 156-162°, sel d'argent Ag 0/0, 55,35; th., 55,38). Le carbure (VIII) doit donner de l'acide butyrique et de l'acide éthylmalonique, mais ce dernier par perte de CO^2 donne lui aussi de l'acide butyrique; or nous avons constaté ce dégagement de CO^2 pendant la distillation; c'est même à lui que doit être attribué l'abaissement du point d'ébullition de l'acide butyrique.

Nous sommes donc certain de la formule de ce carbure, mais 'oxydation permanganique n'a pas pu confirmer la présence de :arbure (VIII). Les produits d'oxydation de ce carbure seraient de 'acide oxalique dont nous avons trouvé des traces, mais l'expérience oontre qu'il s'en fait toujours de petites quantités dans les oxydaions; l'autre acide, l'acide α-éthyl butyrique n'était pas isolable vec les quantités de matière dont nous disposions.

Le carbure (VII) s'obtient avec un rendement voisin de 25 0/0.

Fraction c). — Cette fraction bout de 110 à 118 sous 120 mm. Elle st peu abondante, et nous n'avons pas réussi à obtenir un corps ır. Sa densité : 0,794 montre qu'elle est constituée en majorité par ı carbure, mais elle contient également du brome (4 0/0 d'après ı dosage sommaire). Nous n'avons pu le séparer complètement, algré l'action prolongée de Na, qui a abaissé la densité à 0,771. ne nous est plus resté à ce moment assez de carbure pour tudier; toutefois, il paraît très probable que cette fraction contient carbure (VI) qui, érythrénique doit bouillir environ 10° plus haut e son isomère linéaire : C^2H^5-CH=CH-CH^2-CH^2-CH=CH-C^2H^5; ce nier bout à 108° sous 120; ce carbure (VI) doit donc bouillir vers °. Mais la substitution de Br à C^2H^5 augmente sensiblement de le point d'ébullition dans les molécules qui nous intéressent; le mure (X) bouillirait donc environ 20° plus haut que le carbure), soit aussi aux environs de 118°. Cette hypothèse est confirmée ce fait que le bromure (X) non allylique est stable vis-à-vis des

magnésiens ; nous rappellerons que dans la réaction (A) il ne restait pas trace de brome dans les carbures obtenus, la différence s'interprète très bien par l'existence du bromure (X). En tout cas, ce bromure nous a rendu impossible l'identification du carbure (VI).

Fraction d). — Nous avons constaté la présence d'une quantité notable de carbure bouillant de 130 à 150° sous 12 mm. La portion la plus abondante bouillait au-dessous de 140°, et nous avons pu isoler une petite quantité de liquide passant deux fois de suite entre 132 et 134°. Cette fraction représentait environ 4 cm³ ce n'est qu'une faible partie de la première fraction 130-140°, qui paraît constituée par l'ensemble des isomères $C^{16}H^{26}$ prévus théoriquement.

Les constantes de cette fraction 132-134° sont bien celles attendues pour un tel carbure :

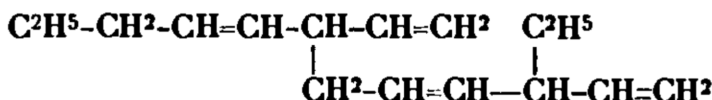
$n_{21} = 1,4498 \qquad d_{21} = 0,7888 \qquad$ R.M. 74,19 $\qquad$ Th : 74,22

Il n'y a donc pas d'exaltation ce qui est d'accord avec l'absence de conjugaison des liaisons. La cryoscopie acétique a indiqué un poids moléculaire de 221 ; théorique. 218.

Analyse : C 0/0, 87,19 ; H 0/0, 11,67 ; Th., 88,08 et 11,92.

Il nous est impossible d'assigner au carbure une formule développée certaine.

Toutefois, des considérations d'homologie font apparaître comme probable la formule :



qui correspond à un doublement dissymétrique du radical CH^2Br-CH-CH-CH-CH-CH^2-, et à l'absence de doubles liaisons conjuguées (un hexadécane biramifié bout à un point très voisin du point d'ébullition de notre carbure).

Fractions supérieures. — Nous avons trouvé un résidu abondant (équivalent comme volume à la moitié de l'ensemble des produits isolés) et constitué vraisemblablement par des carbures à poids moléculaire élevé. Ce résultat est prévisible comme nous l'avons montré. Il convient de faire remarquer que ces produits de condensation ne sont qu'en faible partie imputables à la polymérisation des carbures plus simples que nous avons isolés, car la quantité de résines obtenues dans les réactions (A), (B) et (C) est très inférieure à celle obtenue dans la réaction (D). Il est plus légitime de leur attribuer l'origine que nous avons supposée dans la partie théorique.

Conclusions.

L'emploi des bromures α-éthyléniques permet la synthèse d'un grand nombre de carbures monoéthyléniques, et de nombreux carbures δ-diéthyléniques. On peut obtenir, quoique plus difficilement, des carbures γ-diéthyléniques, et peut-être β-diéthyléniques, c'est-à-dire érythréniques au moyen du dibromure d'hexatriène.

Toutefois, dans ce dernier cas, la complexité de la réaction l'empêche d'être rémunératrice.

La séparation des deux carbures produits dans la réaction (A) est relativement facile; celle des trois carbures obtenus dans la réaction (B) est extrêmement laborieuse, celle des divers produits de la réaction (D) est pratiquement à peu près impossible si l'on tient à des produits purs.

C'est très regrettable, car, dans les réactions (A) et (B) les carbures obtenus semblent très purs, exempts de stéréoisomères, de produits d'hydrogénation ou de déshydrogénation, exempts aussi d'isomères, de même squelette différant par la position des doubles liaisons. Il doit en être de même pour la réaction (D), toutes les autres méthodes sont loin de donner cette sûreté. Une bonne colonne sépare à la rigueur des isomères de position; elle est sans grand effet sur les mélanges de stéréoisomères, et souvent sur les mélanges de carbures à mêmes squelettes.

N° 110. — Phénomèmes d'orientation chez les cyclohexanones (5e mémoire): y a-t-il phénomène de transposition au cours de l'alcoylation des cyclanones par la méthode de A. Haller; par MM. R. CORNUBERT, Chr. BORREL et H. LE BIHAN.

(7.7.1931).

Cet exposé représente le développement expérimental du premier mémoire sur les phénomènes d'orientation (1) qui traitait de la question suivante : la cétone symétrique CHR–CO–CHR′– ou la cétone dissymétrique $-CH^2$–CO–CRR′- doit-elle son existence à un effet de transposition? Il se poursuivra suivant le même plan.

A. — *Critique de la méthode de calcul de la composition des orthométhylalcoylcyclohexanones.*

Cette critique nous a fait engager diverses recherches.

I. — « *Combinaison benzylidénique* » *liquide obtenue par condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.*

(En collaboration avec M. Chr. Borrel.)

L'un de nous a montré précédemment, en collaboration avec M. A. Haller (2) que la combinaison benzylidénique liquide obtenue avec l'α-méthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique, était loin d'être une substance pure; dans ce liquide la benzylidène-α-méthylcyclohexanone a été caractérisée par sa semicarbazone, mais l'impureté n'a été soupçonnée que par les résultats d'analyse de cette « benzylidénique » restée liquide.

Nous avons répété ces expériences de condensation et, désirant avoir une certaine quantité de benzylidénique liquide, nous en

(1) R. Cornubert, *Bull.*, 1931, t. 49, p. 1229.
(2) A. Haller et Cornubert, *Bull.*, 1926, t. 39, p. 1621.

avons profité pour étudier systématiquement la condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique dans le but de voir si la formation simultanée de benzylidénique et de tétrahydropyronique est avant tout sous la dépendance de la constitution de la cétone, ce qui aurait permis des comparaisons entre cétones, ou bien si elle dépend grandement des conditions expérimentales.

1° *Etude de la condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque.*

La réaction de condensation a été réalisée suivant le mode opératoire habituel, mais en faisant varier successivement les quantités relatives de réactif, la température de réaction, la nature de l'hydracide condensant, et l'origine de la cétone. Nous avons ainsi observé : 1° que le rendement en tétrahydropyronique augmente quand on opère à basse température; 2° que l'augmentation de la proportion de benzaldéhyde favorise la formation de tétrahydropyronique; 3° que, toutes conditions étant identiques, l'acide bromhydrique conduit à un rendement en tétrahydropyronique un peu plus grand qu'avec l'acide chlorhydrique. Cette étude systématique a permis de fixer les conditions de rendement maximum en tétrahydropyronique, et ce dérivé de l'α-méthylcyclohexanone est devenu ainsi le corps le plus facile à obtenir en grande quantité pour l'étude de la constitution de ces « tétrahydropyroniques » (3). Les meilleures conditions d'obtention sont dès lors les suivantes : employer 1 mol. de cétone et 2 mol. d'aldéhyde, refroidir à — 18° et faire passer l'acide chlorhydrique à saturation; 15 gr. de cétone donnent ainsi de 8 à 8gr,5 de tétrahydropyronique cristallisée brute après traitement habituel.

Tous ces essais ont été réalisés avec une cétone obtenue par oxydation chromique du cyclohexanol correspondant; ayant alors utilisé une α-méthylcyclohexanone isolée à partir de sa combinaison benzylidénique, nous avons observé un meilleur résultat au point de vue de la formation de la tétrahydropyronique. Nous nous sommes naturellement demandé si de petites quantités d'impuretés subsistant dans la cétone d'oxydation ne modifierait pas le phénomène. Nous avons par suite effectué deux nouvelles condensations côte à côte, dans des conditions rigoureusement identiques, avec le même débit d'acide chlorhydrique au moyen d'un appareil jumelé, l'une avec une cétone brute d'oxydation chromique, l'autre avec une cétone purifiée en passant par son oxime et sa semicarbazone. Ces deux essais ont donné des résultats pratiquement identiques, mais différents de ceux acquis avec la cétone régénérée de la benzylidénique.

Le phénomène d'orientation est donc très sensible aux conditions opératoires et cette réaction de condensation ne peut, par suite, être utilisée pour des comparaisons entre cétones. Aux indications fournies précédemment relativement au développement de la réac-

(3) L'étude de la constitution de ces corps se poursuit actuellement.

tion (2), nous ajouterons que, même en refroidissant avec un mélange de glace et de sel, le fait de saturer d'acide chlorhydrique le mélange des deux substances, provoque une élévation d'une dizaine de degrés, de la température du milieu.

2° *Préparation de l'α-méthylcyclohexanone à partir de sa combinaison benzylidénique.*

La benzylidénique nécessaire à ces essais a été préparée par condensation de la cétone et du benzaldéhyde soit sous l'influence du méthylate soit sous l'influence de l'éthylate de sodium. Ces deux réactifs conduisent au résultat cherché ; toutefois, pour avoir des rendements identiques, il ne faut pas se placer dans les mêmes conditions de concentration. Avec 20 gr. de cétone, 19 gr. d'aldéhyde, 4gr,1 de sodium et 200 cm³ d'alcool absolu, on obtient 19 gr. de benzylidénique brute, tandis qu'avec 200 cm³ d'alcool méthylique absolu on n'en isole que 9; par contre on a 19 gr. de benzylidénique brute en prenant 80 gr. d'alcool méthylique.

Cette benzylidénique a été chauffée au reflux avec une solution alcoolique de potasse pendant des temps variables à des concentrations variées. Nous avons observé : 1° qu'une trop forte concentration en potasse provoque une résinification importante ; 2° qu'une trop faible concentration laisse une partie de la benzylidénique inaltérée. Dans tous les cas, le rendement en cétone a toujours été faible et les conditions reconnues les meilleures ont été les suivantes : chauffer 15 gr. de benzylidénique avec 20 gr. de potasse dissous dans 80 cm³ d'alcool ordinaire pendant une heure et demie ; le liquide devient rouge; on précipite par l'eau ce qui donne une teinte bistre; on épuise à l'éther, lave à l'acide sulfurique et au carbonate de sodium dilués, sèche et fractionne.

120 gr. de combinaison benzylidénique ont ainsi fourni 15 gr. d'un liquide distillant à 163°, point d'ébullition de l'α-méthylcyclohexanone dont il a les caractères : même odeur, même semicarbazone (F. 191-192°), même tétrahydropyronique (F. 120°), même à l'épreuve du mélange avec les dérivés correspondants obtenus à partir d'une α-méthylcyclohexanone préparée par oxydation chromique du cyclohexanol correspondant. Le rendement a donc été de 20 0/0 environ; il y a simultanément formation de produits supérieurs distillant jusqu'à 275° sous 14 mm. ; ces derniers n'ont pas été examinés.

3° *Etude de la combinaison benzylidénique liquide obtenue sous l'influence de l'acide chlorhydrique.*

Cette « combinaison benzylidénique », liquide jaunâtre, a déjà été étudiée (2); il en avait été obtenu une semicarbazone fondant à 215° qui a présenté une teneur en azote égale à celle requise pour une semicarbazone de benzylidène-α-méthylcyclohexanone et qui avait été identifiée avec cette substance. L'hydrolyse de cette semicarbazone avait fourni un liquide qui, par amorçage avec un cristal de benzylidène-α-méthylcyclohexanone fondant à 60°, s'était

aussitôt pris en masse molle qui, après quelque temps, était redevenue liquide.

Le fractionnement répété à la colonne, de l'ensemble des portions passant de 168 à 180° sous 15 mm., obtenues en condensant l'α-méthylcyclohexanone et l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, a donné un liquide jaunâtre passant rigoureusement à 169° sous 16 mm. L'analyse de ce corps a montré une fois encore, que ce n'est pas un corps pur : trouvé H 0/0, 8,26 et 8,11 ; C 0/0, 81,65 et 82,00; th. p. $C^{14}H^{16}O$: H 0/0, 8,00; C 0/0, 84,00.

Pour caractériser la combinaison benzylidénique, nous avons préparé de nouveau la semicarbazone en abandonnant pendant 15 jours à froid, en milieu alcoolique 15 gr. du liquide étudié, 16 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et la quantité correspondante d'acétate de sodium fondu. Par précipitation dans l'eau et essorage, nous avons obtenu 9 gr. d'un solide fondant à 171° (n. c.) après plusieurs cristallisations ; l'échantillon isolé précédemment (2), soumis à une détermination simultanée du point de fusion, a fondu à 204°. L'analyse de cette semicarbazone fondant à 171°, a fourni les résultats suivants : trouvé N 0/0, 16,9, 17,3, 17,1 ; th. p. $C^{15}H^{19}ON^{3}$: 16,4. Ces nombres étant seulement légèrement supérieurs à celui à attendre pour la semicarbazone de la benzylidénique, nous nous sommes demandé si cette légère différence ne proviendrait pas d'un mauvais fonctionnement de notre appareil ; nous avons, par suite, analysé la semicarbazone de l'α.α-diméthylcyclohexanone et avons trouvé un résultat absolument théorique.

N'ayant pu ainsi déceler la benzylidène-α-méthyl-cyclohexanone par la semicarbazone précédemment isolée, nous avons tenu à la caractériser. A cet effet le liquide étudié (8 gr.) a été hydrogéné à 60° en milieu alcoolique par un nickel formique; 900 cm³ d'hydrogène ont été fixés. Par fractionnement nous avons obtenu un liquide incolore passant à 171° sous 16 mm. Son analyse a encore révélé un gros déficit en carbone : trouvé H 0/0, 8,97 ; C 0/0, 81,43; calc. p. $C^{14}H^{18}O$: H 0/0, 8,91 ; C 0/0, 83,16. Dans ce nouveau liquide nous avons cherché à caractériser la méthylbenzylcyclohexanone en mélangeant avec l'aldéhyde benzoïque (à raison de 2 mol. pour 1 mol. du liquide supposé être la méthylbenzylcyclohexanone pure) et en condensant sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; après 6 heures de contact, le mélange s'est pris en masse. En partant de 3 gr. de produit hydrogéné, nous avons isolé 4 gr. de pyronique d'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone fondant à 190° (4) à côté de 1gr,5 de résines incristallisables.

La méthylbenzylcyclohexanone donnant sa tétrahydropyronique avec un rendement de 97 0/0 (5), on en déduit que le produit d'hydrogénation contient environ 65 0/0 de cétone benzylée.

Cette combinaison benzylidénique liquide contiendrait donc 65 0/0 de combinaison benzylidénique vraie (F. 60°) et une autre substance de même point d'ébullition dont nous pensons avoir isolé la semicarbazone.

(4) R. Cornubert et Chr. Borrel, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 294 ; *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1148.
(5) R. Cornubert, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 308.

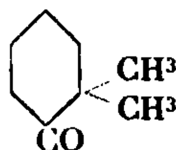
II. — *Combinaison benzylidénique liquide formant les queues de la cristallisation de la benzylidène-diméthylcyclohexanone.*

9 gr. de cette combinaison benzylidénique liquide ont été hydrogénés an moyen d'un nickel formique dans les conditions habituelles; puis $6^{gr},5$ du produit d'hydrogénation ont été mélangés à $6^{gr},5$ d'aldéhyde benzoïque, soit 1 mol. de produit présumé être le dérivé dihydrogéné de la benzylidénique de méthylcyclohexanone pour 2 mol. de benzaldéhyde. On a alors saturé par l'acide chlorhydrique à — 15°. Au bout de quelques heures le produit était pris en masse. Il a été broyé avec une solution saturée de carbonate de sodium, ce qui l'a décoloré; le produit solide a alors été séparé, lavé à l'eau, essoré et séché; il pesait 9 gr. Une reprise à l'alcool bouillant a laissé un insoluble qui a fondu à 190-191° ainsi que le produit qui a cristallisé par refroidissement de la solution alcoolique; le point de fusion s'est maintenu à cette valeur par mélange avec la combinaison tétrahydropyronique d'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone. Les 9 gr. de ce produit correspondent à $4^{gr},5$ de combinaison benzylidénique d'α-méthylcyclohexanone, soit une teneur de 68 0/0. Or nous venons de voir que, lors de la condensation de l'α-méthylcyclohexanone pure avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la combinaison benzylidénique liquide ainsi obtenue contient 65 0/0 de combinaison benzylidénique vraie; ces deux nombres étant du même ordre de grandeur, nous devons en déduire que la combinaison benzylidénique liquide formant les queues de la cristallisation de la benzylidènediméthylcyclohexanone dérive presque uniquement de l'α-méthylcyclohexanone.

B. — *La cétone symétrique -CHR-CO-CHR'- ou la cétone dissymétrique CH^2-CO-CRR'- doit-elle son existence à un effet de transposition?*

Cette étude a été faite au moyen des diméthylcyclohexanones dont nous décrirons d'abord la préparation à l'état de pureté, puis nous examinerons l'influence transpositrice éventuelle de différents réactifs : soude, acide sulfurique dilué, ammoniaque, bisulfite de sodium. Enfin, nous verrons la composition d'une diméthylcyclohexanone obtenue par méthylation à l'iodure.

I. — *Préparation de l'αα-diméthylcyclohexanone pure.*



Cette cétone a été isolée de deux manières :

a) *A partir de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation.*

Une petite quantité de cette cétone dissymétrique a déjà été

préparée par cette méthode (2); nous avons repris ce procédé sur une plus grande échelle.

160 gr. de diméthylcyclohexanone d'alcoylation, isolée après agitation mécanique prolongée avec le bisulfite de sodium (voir plus loin) ont été convertis en semicarbazone. Par fractionnement dans l'alcool, il a été obtenu 75 gr. de semicarbazone fondant à 196° dont l'hydrolyse par l'acide sufurique à 10 0/0 a fourni 45 gr. de cétone distillant d'une façon particulièrement fixe à 64° sous 19 mm. soit un rendement de 28 0/0. Nous avons déjà indiqué que, dans la cétone ainsi isolée, nous n'avions pu déceler trace d'α.α'-diméthylcyclohexanone (2); cependant n'ayant opéré que sur 7 gr. de matière, nous avons refait cet examen analytique en utilisant 15 gr de cétone; cette dernière a été condensée à — 15° avec le benzaldéhyde (14 gr.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Le fractionnement final a donné 24 gr. de combinaison benzylidénique brute et 2 gr. de résidu.

Les 24 gr. de produit brut, repris à l'alcool, ont donné 21 gr. de benzylidénique pure; le résidu de cette purification était constitué par des cristaux imprégnés d'une très petite quantité de liquide présentant une légère odeur d'aldéhyde benzoïque. Il n'y a donc pas eu ici formation simultanée d'un liquide jaune et visqueux comme dans le cas de la cétone d'alcoylation.

Le résidu de distillation, repris par l'alcool froid, n'a pas laissé la moindre trace d'insoluble: par concentration de cette solution alcoolique il n'a été isolé qu'une petite quantité de la combinaison benzylidénique de la cétone cherchée et pas de combinaison tétrahydropyronique.

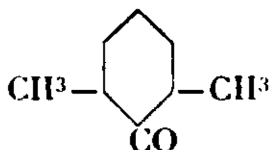
Cette méthode fournit donc une α.α-diméthylcyclohexanone pure (la matière première contenait nettement une certaine quantité d'α.α'-diméthylcyclohexanone; voir plus loin).

b) *A partir de sa combinaison benzylidénique.*

Ayant déjà obtenu ainsi une petite quantité d'α.α-diméthylcyclohexanone (2), nous avons examiné cette méthode d'une façon systématique pour atteindre les meilleures conditions de travail, ce qui nous a fait aboutir aux mêmes constatations que lors de la régénération de l'α-méthylcyclohexanone à partir de sa combinaison benzylidénique; la seule différence est qu'ici le chauffage de la benzylidénique avec la potasse alcoolique a fourni un liquide bleu foncé. La soude a été également essayée mais n'a pas donné de meilleur résultat que la potasse.

La cétone a été obtenue avec un rendement d'environ 20 0/0 et a bouilli à 64° sous 18 mm. Il y a eu simultanément formation d'abondantes quantités de produits visqueux de point d'ébullition plus ou moins élevé distillant sans palier net. Le meilleur mode opératoire est celui précédemment indiqué à propos de l'α-méthylcyclohexanone.

II. — *Préparation de l'α.α'-diméthylcyclohexanone pure.*



L'α.α'-diméthylcyclohexanone a été préparée par la méthode de Kötz et Blendermann (6) déjà utilisée par nous. Le procédé ne nous ayant tout d'abord pas donné un rendement suffisant, nous avons engagé quelques essais systématiques, mais si la production en a été améliorée, elle est encore loin d'être très bonne. Actuellement nous utilisons le mode opératoire suivant : 50 gr. d'α-méthylcyclohexanone sont mélangés à 63 gr. d'oxalate d'éthyle et le mélange est refroidi à — 18°; on ajoute peu à peu une solution également refroidie à — 18° de 10 gr. de sodium dans 200 cm³ d'alcool méthylique pur; pendant l'addition la température ne doit pas dépasser — 8°; on abandonne à soi-même pendant 24 heures puis élimine 110 cm³ d'alcool méthylique par distillation dans le vide. On introduit alors 63 gr. d'iodure de méthyle, fait bouillir pendant 6 heures et abandonne pendant une nuit, puis on ajoute 12 gr. de soude dissoute dans 120 gr. d'eau et fait bouillir pendant 2 heures. On entraîne à la vapeur; le corps entraîné représente un mélange de cétones pesant de 32 à 37 gr.; un traitement au bisulfite le divise en 20–23 gr. de bisulfitique et 24-26 gr. de diméthylcyclohexanone enrichie.

Reste alors l'ultime purification par l'oxime par la méthode de Wallach (7). Lorsqu'on traite la cétone soit par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium, soit par poids égal de chlorhydrate d'hydroxylamine et un excès de soude, on obtient, ou bien l'oxime fondant à 118° déjà décrite par de nombreux auteurs (8), oxime assez soluble dans l'alcool méthylique ou éthylique bouillant et peu soluble dans l'alcool froid, ou bien une oxime suintant à 63°, fondant à 64-65° en un liquide qui n'a été complètement clair qu'à 69°, produit qui n'a encore été décrit que par Zelinsky et qui est extraordinairement soluble dans l'alcool méthylique ou éthylique froid (9). Il ressort de nos expériences que, d'une opération à l'autre, la quantité de l'une de ces oximes par rapport à l'ensemble des deux, peut, même avec un certain échantillon de cétone, varier presque de 0 à 100 0/0 sans que nous ayons pu jusqu'ici en trouver la raison (10).

(6) Kötz et Blendermann, *J. f. prakt. Chem.*, 1913, t. **88**, p. 257.
(7) Wallach, *Lieb. Ann*, 1912, t. **397**, p. 200.
(8) Voir la liste de ces auteurs à la référence N° 2.
(9) Zelinsky a montré par l'analyse que cette oxime est bien une oxime d'α.α'-diméthylcyclohexanone (*D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1543) et nous l'avons nous-même établi en passant de la cétone régénérée de l'oxime à la tétrahydropyronique et à la semicarbazone (*C. R.*, 1928, t. **186**, p. 585).
(10) L'α.α'-diméthylcyclohexanone cis peut donner deux oximes ce qui correspondrait à ce fait que la cétone régénérée des deux oximes

Pour préparer l'α.α'-diméthylcyclohexanone nous avons naturellement cherché à obtenir la quantité maxima de l'oxime fondant à 118°, beaucoup plus facile à purifier que l'autre. Actuellement nous utilisons le mode opératoire suivant qui nous donne généralement un rendement de 70 0/0 en oxime 118 brute; 15 gr. de cétone dissous dans 75 cm³ d'alcool méthylique redistillé sont additionnés de 12 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (11) et de 12 gr. de soude; on fait bouillir au reflux pendant une heure et quart; on précipite alors en versant dans 1 litre d'eau. Il convient le plus souvent de ne pas filtrer de suite l'oxime séparée car, si une partie de l'oxime prend l'état solide, une autre se trouve à l'état de suspension colloïdale et ne flocule que lentement; par suite on abandonne pendant une nuit et procède à ce moment seulement à l'essorage qui, généralement, se fait alors avec la plus grande aisance (les eaux de précipitation doivent naturellement être épuisées à l'éther).

L'hydrolyse de cette oxime 118 par l'acide sulfurique à 10 0/0 s'effectue très facilement à la température de 60°.

III. — *Effets éventuels de transposition.*

Comme nous l'avons déjà indiqué, cet effet de transposition pouvait *a priori* provenir de l'effet de présence de l'un des corps suivants : soude, acide sulfurique, ammoniaque, bisulfite de sodium, acide chlorhydrique, enfin le sel engendré au cours de la réaction d'alcoylation (les impuretés de l'amidure de sodium paraissant hors de cause).

1° *La soude et l'acide chlorhydrique.*

Les cétones dissymétrique et symétrique (10 gr.), dissoutes dans l'éther anhydre (50 cm³) ont été mises à bouillir pendant 8 heures au reflux en présence de soude électrolytique broyée (0gr,1); la soude a jauni.

Cétone α.α-diméthylée. — Les 10 gr. de cétone ainsi traités, ont été mélangés avec l'aldéhyde benzoïque molécule à molécule, et la condensation a été réalisée à la manière habituelle sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Après le traitement d'usage, nous avons trouvé, avec un rendement à peu près théorique, la benzylidénique de la cétone initiale sans produit visqueux et sans la moindre trace de tétrahydropyronique. Ceci démontre simultanément que l'acide chlorhydrique, en présence d'aldéhyde benzoïque, ne provoque pas de transposition d'α.α en α.α'-diméthylcyclohexanone.

donne la même tétrahydropyronique et la même semicarbazone, comme nous l'avons observé; mais Zelinsky accorde des points de fusion différents aux semicarbazones issues des cétones isolées de chaque oxime; comme Zelinsky a fait ses semicarbazones à froid et que nous les avons préparées à chaud, la question se pose de savoir s'il n'y aurait pas eu transposition, et les deux oximes ne relèveraient plus nécessairement de la même cétone. Cette étude sera poursuivie.

(11) Nous avons employé aussi le sulfate, mais les rendements en l'oxime cherchée ont été moins bons.

Cétone α.α'-diméthylée. — 4 gr. de cétone soumise à l'influence de la soude, ont été mélangés à 6gr,9 de benzaldéhyde (th. 6,7) et il a été obtenu 9gr,9 de tétrahydropyronique (th. 10,1). Il en résulte que la soude et l'acide chlorhydrique n'ont également pas d'action transpositrice sur la cétone symétrique.

2° *L'acide sulfurique.*

L'acide sulfurique dilué n'en a pas davantage puisque cet acide dilué à chaud a servi à hydrolyser la semicarbazone d'α.α-diméthylcyclohexanone et l'oxime d'α.'α-diméthylcyclohexanone, et que ces cétones, soumises ensuite à l'action de la soude puis de l'acide chlorhydrique, se sont révélées pures.

3° *L'ammoniaque.*

Il était à présumer que l'ammoniaque ne provoquerait pas de transposition d'α.α-diméthyl- en α.α'-diméthylcyclohexanone, car on peut l'utiliser pour préparer l'oxime d'α.α'-dimétbylcyclobexanone (7). Néanmoins nous avons tenu à nous assurer du fait au sein de l'éther dans les conditions de l'expérience. A cet effet une certaine quantité d'éther a été chargée en ammoniaque à froid, puis l'éther a été mis à bouillir pour éliminer l'excès de gaz de façon à nous replacer dans les conditions mêmes de nos alcoylations. 5 gr. de chacune des cétones symétrique et dissymétrique ont été introduits dans 25 cm³ d'éther ammoniacal bouilli, et une nouvelle ébullition de deux heures a été pratiquée. L'éther a été éliminé et le résidu condensé avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas il n'a pas été possible de trouver la moindre trace d'une transposition.

4° *Le bisulfite de sodium.*

Pour déterminer l'influence éventuelle du bisulfite de sodium, nous avons préparé une diméthylcyclohexanone d'alcoylation en séparant l'α-méthylcyclohexanone inaltérée par distillation fractionnée.

300 gr. d'α-méthylcyclohexanone ont été ainsi convertis au moyen du sulfate de méthyle, en 290 gr. de dérivé diméthylé brut passant de 165 à 171° sous la pression atmosphérique; après trois tours de fractionnement nous avons isolé 58 gr. de cétone passant de 167°,5 à 169°. Une détermination de densité a montré qu'elle représentait un produit très riche en dérivé diméthylé $d_{15} = 0,9188$.

25 gr. de cette cétone isolée sans bisulfite ont été mélangés à 22 gr. d'aldéhyde benzoïque et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures d'abandon, le produit avait l'aspect habituel (liquide rouge visqueux). Finalement le fractionnement sous 15 mm. a conduit aux portions suivantes :

50-110 (surtout 70-80).	7 gr.	230-270	10 gr.
110-210	21	résidu	2
210-230	5	Total	45

De la portion 230-270 nous avons, à l'alcool, isolé les produits suivants, comptés à l'état brut :

4gr,3 de tétrahydropyronique d'α-méthylcyclohexanone.
1gr,1 de tétrahydropyronique d'αα'-diméthylcyclohexanone.
0gr,9 d'un mélange des deux.

La portion 210-230 nous a fourni une certaine quantité de benzylidénique, mais celle-ci contenait une trace de pyroniqne; elle fondait en effet à 70° mais un louche subsistait à 85°.

De la portion 110-210 nous avons obtenu 16 gr. de benzylidénique cristallisée fondant à 80-81° et 5 gr. de produit liquide.

La formation d'un mélange des dérivés α.α et α.α'-diméthylés, n'est donc pas due à une transposition provoquée par le bisulfite. Une deuxième opération, également réalisée sur 25 gr. de matière, a conduit au même résultat; elle nous avait fourni une portion de tête pesant 9 gr. Les deux portions de tête des deux opérations ont été jointes et battues au bisulfite; nous avons ainsi récupéré 9 gr. de cétone qui ont été soumis à l'analyse. Mélangé à 9 gr. de benzaldéhyde puis saturé d'acide chlorhydrique à — 15°, le produit, après 24 heures de contact, n'avait pas du tout l'aspect d'un liquide visqueux, mais se présentait comme un liquide rougeâtre presque mobile, parsemé de cristaux; au bout de 48 heures, l'aspect était resté le même. Le produit repris au carbonate de sodium, a laissé les cristaux. Après reprise à l'éther, l'insoluble a été filtré; il pesait 0gr,7 et fondait à 195°; l'éther a été chassé et le résidu a été repris par 2 gr. de soude dissous dans 75 cm³ d'alcool froid pendant une demi-heure. Par reprise à l'eau, un nouveau dépôt de cristaux s'est produit; un nouvel épuisement à l'éther les a laissé subsister; ce nouvel insoluble pesant 1gr,3 fondait à 192-194°; la solution éthérée, après battage à l'acide sulfurique et au carbonate de sodium à 10 0/0, dessiccation au sulfate de sodium, a été chassé. Finalement le résidu a été distillé sous 30 mm; il a donné une portion de tête de 5 gr. dont il a été isolé 3 gr. d'incombinable au bisulfite, 8 gr. de benzylidénique brute dont nous avons obtenu 3gr,5 de benzylidénique cristallisée, et un résidu de 2 gr. dont nous avons séparé 0gr,3 de tétrahydropyronique d'α.α'-diméthylcyclohexanone, mais nous n'avons pu caractériser la moindre trace de tétrahydropyronique d'α-méthylcyelohexanone.

En tenant compte des deux opérations successives, on arrive aux quantités suivantes :

Benzylidénique : $16 + \frac{16 \times 5}{21} + 0,5 \times 7 = 23^{gr},3$

Tétrahydropyronique : $\frac{1,6}{6,3} \times 10 + \frac{1,6}{6,3} \times 2 + 1 + 1 = 5$ gr.

Cétone αα : $23,3 \times 0,59 = 13,75$; cétone αα' : $5 \times 0,39 = 1,95$

ce qui donne les pourcentages :

Cétone αα = 87 0/0 Cétone αα' = 13 0/0

A cause de la grande quantité d'α-méthylcyclohexanone qui a

subsisté dans le produit analysé, du fait de la faible différence des points d'ébullition, ces nombres sont particulièrement peu précis.

Aussi avons-nous cherché à déterminer d'une façon aussi nette que possible, les pourcentages d'orientation lors du phénomène de méthylation en éliminant le maximum d'α-méthylcyclohexanone. 300 gr. de cette cétone ont été méthylés au sulfate et le produit brut de méthylation a été battu avec du bisulfite de sodium pendant 5 heures sur une secoueuse; la combinaison bisulfitique formée a été séparée et essorée, et la cétone non combinée a été de la même manière traitée par le bisulfite de sodium puis fractionnée; 170 gr. de cétone diméthylée ainsi obtenue ont passé de 169 à 172°. L'analyse de cette fraction a été faite sur 10 gr. de cétone (le reste a servi à faire l'α.α-diméthylcyclohexanone pure) en mélangeant avec 9 gr. de benzaldéhyde et condensant à l'acide chlorhydrique. Le fractionnement final a donné les portions suivantes sous 20 mm.) :

50-60	3 gr.	230-270	2 gr.
190-230	11	résidu............	2

De la portion 190-230 nous avons extrait 10 gr. de benzylidéniqne cristallisée; de la fraction 230-270 : 0gr,65 de pyronique d'α.α'-diméthylcyclohexanone, 0gr,1 de pyronique d'α-méthylcyclohexanone et 0gr,3 de benzylidénique impure; le résidu cnfin a fourni 0gr,8 de pyronique d'α.α'-diméthylcyclohexanone. Ces nombres conduisent aux poids suivants de benzylidénique et de pyronique :

$$\text{Benzylidénique} : 10 + \frac{2}{1{,}05} \times 0{,}3; \qquad \text{pyronique} : 0{,}65 \times \frac{2}{1{,}05} + 2$$

De la quantité de pyronique il faut retrancher celle provenant de l'α-méthylcyclohexanone; le produit visqueux formant queue de cristallisation de la benzylidénique, pesant 1 gr., est constitué, comme il a été établi précédemment, par la benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone presque pure si ce n'est pure. Or, il a été établi (2) que l'α-méthylcyclohexanone (1 mol.) mise en présence d'une molécule de benzaldéhyde et d'acide chlorhydrique, donne quantités sensiblement égales de benzylidénique et de tétrahydropyronique brute. Du poids de pyronique trouvé il faut donc défalquer 1 gr. et les quantités respectives des deux cétones diméthylées sont alors :

$$\text{Cétone } \alpha\alpha = 0{,}59 \left(10 + \frac{2 \times 0{,}3}{1{,}05}\right) = 6^{gr}{,}24 \text{ soit } 88\ 0/0$$

$$\text{Cétone } \alpha\alpha' = 0{,}39 \left(\frac{0{,}65 \times 2}{1{,}05} + 1\right) = 0^{gr}{,}87 \text{ soit } 12\ 0/0$$

sans les corrections on trouverait :

Cétone αα : 84 0/0 Cétone αα' : 16 0/0

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que les précédents.

5° *Le sel minéral formé au cours de l'alcoylation.*

Pour établir son influence éventuelle, nous avons méthylé l'α-méthylcyclohexanone, non plus par le sulfate de méthyle, comme dans les expériennes précédentes, mais avec l'iodure. 100 gr. d'α-méthylcyclohexanone, ainsi alcoylés dans les conditions habituelles, ont donné, après 5 heures d'agitation mécanique avec un excès de bisulfite de sodium, 70 gr. de cétone incombinable et 26 gr. de combinaison bisulfitique.

Un essai préalable effectué sur 25 gr. de cétone diméthylée, nous a montré que la composition de cette dernière était celle des échantillons de diméthylcyclohexanone alcoylée au sulfate; néanmoins l'examen de la cétone non combinée de premier jet à l'aldéhyde benzoïque, nous ayant paru particulièrement entaché d'erreur, nous avons procédé de la façon suivante à un essai définitif : 45 gr. de cétone ont été mélangés avec 48 gr. de benzaldéhyde (théorie 44 pour une teneur de 85 0/0 en cétone dissymétrique) et le tout a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures de contact le liquide s'est présenté sous la forme d'un produit visqueux de teinte rouille. En battant avec une solution saturée de carbonate de sodium et reprenant à l'éther, le produit s'est décoloré et a laissé un abondant précipité blanc qui a été séparé et lavé à l'eau, puis à l'éther; il pesait 4gr,2 et était constitué par la tétrahydropyronique d'α.α'-diméthylcyclohexanone.

De la solution éthérée le solvant a été chassé et le résidu a été traité par 12 gr. de potasse dissous dans 100 cm³ d'alcool dans les conditions ordinaires; après le traitement classique, le fractionnement final, effectué sous 18 mm. a donné :

130-220 (surtout 186-187)	53 gr.
220-235	1,6
Résidu............................	8,5

De la portion 130-220 il a été isolé 48 gr. de cristaux et 3gr,6 de produits visqueux. La fraction 220-235, reprise par l'alcool bouillant, a laissé un résidu de tétrahydropyronique d'α.α'-diméthylcyclohexanone pure pesant 0gr,1; par refroidissement de la solution alcoolique, il a été obtenu 0gr,4 de cette même tétrahydropyronique fondant à 175-183°, puis, par concentration de l'alcool, 1,0 gr. de benzylidénique. Enfin le résidu de distillation, repris par l'alcool bouillant, a donné 3gr,85 de cristaux de tétrahydropyronique d'α.α'-diméthylcyclohexanone et 4gr,5 de résines. Soit au total 49 gr. de benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone et 12gr,85 de combinaison tétrahydropyronique; ici encore il faut apporter une correction de 3gr,8 sur le poids de tétrahydropyronique, et il reste :

Combinaison	benzylidénique........	50gr,2	Cétone αα...	28gr,6
—	tétrahydropyronique...	9,05	Cétone αα'..	3gr,5
soit :	Cétone dissymétrique..........	89,5 0/0		
	Cétone symétrique............	10,5		

Sans la correction, les teneurs respectives sont 85 et 15 0/0.

C. — *Phénomènes d'orientation lors de la benzylation. de l'α-méthylcyclohexanone.*

(En collaboration avec M. H. Le Bihan.)

Dans un précédent travail (12) nous avons montré que l'allylation de l'α-méthylcyclohexanone au bromure et à l'iodure donnait un mélange un peu moins riche en dérivé symétrique α.α' (12 0/0) que l'allylation au chlorure (20 0/0). La benzylation au bromure ayant réussi, nous avons également fait une benzylation au chlorure dans le but de retrouver ce résultat.

Préparation de la méthylbenzylcyclohexanone.

75 gr. d'α-méthylcyclohexanone diluée dans 500 cm³ d'éther anhydre ont été sodés par 27 gr. d'amidure de sodium, puis la benzylation a été réalisée. Le bromure (116 gr.) a donné une action assez vive, mais il a fallu la faciliter en chauffant la solution éthérée; le chlorure (85 gr.) n'a fourni à chaud qu'une réaction peu énergique; après l'introduction de l'halogénure d'allyle, nous avons chauffé pendant 15 heures. Le fractionnement des deux produits a donné les résultats suivants :

Cétone au bromure (sous 17 mm.)			Cétone au chlorure (sous 23 mm.)		
167-175	77 gr.	(A)	170-176	88 gr.	(A)
175-230	2		176-234	2	
230-245	16	(B)	235-250	13,5	(B)
Résidu	2		Résidu	4	

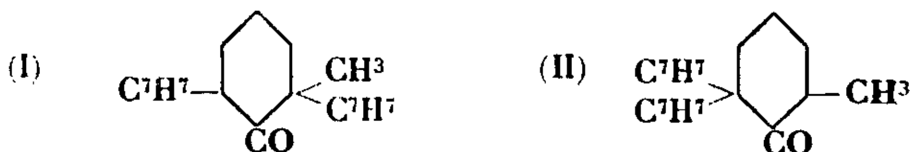
Une redistillation des fractions A nous a fourni une grande quantité d'orthométhylbenzylcyclohexanone distillant à 167-169° sous 17 mm. (13). Cette cétone avait les constantes suivantes : $d_{17} = 1,036$, $n_D^{17} = 1,5357$.

Les fractions B représentaient des dérivés dibenzylés impurs; nous avons pu les diviser en un produit cristallisé fondant à 105° et en un liquide bouillant à 230-232° sous 15 mm.; l'analyse de ces deux substances a donné des nombres en accord avec la composition d'une méthyldibenzylcyclohexanone, trouvé : produit solide, H 0/0, 8,17; C 0/0, 85,80 ; produit liquide, H 0/0, 8,07; C 0/0, 86,18; calc. p. $C^{21}H^{24}O$: H 0/0, 8,22; C 0/0, 86,30. Le produit solide est une α.α-méthylbenzyl-α'-benzylcyclohexanone (I) car l'hydrogénation catalytique par un nickel formique de la benzylidène-α.α-méthylbenzylcyclohexanone (voir plus loin) conduit à une cétone dibenzylée fondant à 104°, même après mélange avec la précédente cétone benzylée fondant à 105°.

Pour la première fois, nous pouvons donc établir qu'une orthométhyldialcoyl (ou diaryl) cyclohexanone est constituée par un mélange d'isomères (I et II).

(12) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1077.

(13) L'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone bout à 167° sous 20 mm. (*Bull.*, 1929, t. 45, p. 1148); l'α.α-méthylbenzylcyclohexanone a été également obtenue bouillant à 178° sous 27 mm. (*Bull.*, 1930, t. 47, p. 449).



Composition de la cétone de benzylation au bromure.

1er *Essai.* — 40 gr. de cétone au bromure (1 mol.) ont été mélangés à 25 gr. de benzaldéhyde (1,2 mol.) et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures de contact, le produit avait une teinte rouge bordeaux et était très visqueux mais aucun cristal ne s'était formé. En traitant par une solution aqueuse de carbonate de sodium nous avons obtenu un produit pâteux; par reprise à l'éther, des cristaux se sont immédiatement déposés à la surface de séparation de la couche aqueuse et de la couche éthérée; après essorage et lavage à l'éther ils ont été purifiés (voir plus loin cristaux, A).

L'éther a été chassé et le résidu s'est pris en masse. Ce résidu a été alors repris pendant une demi-heure par 10 gr. de potasse dissous dans 250 cm³ d'alcool ordinaire, à froid d'abord, à 40° ensuite, puis on a précipité par l'eau; un précipité s'est formé qui a été essoré, séché et distillé sous 17 mm. ce qui a donné les portions suivantes :

Jusqu'à 240	2	
240-270 (B)	44,5	(long palier à 253-254)
Résidu (C)	7,5	

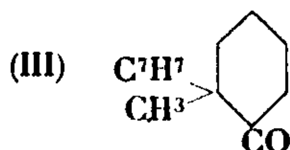
Les cristaux A pesaient 5gr,7 et ont constitué un produit incolore peu soluble dans l'alcool même bouillant; après purification par cristallisation dans l'alcool, ces cristaux ont fondu à 124°. Maintenu à 165° pendant 15 minutes à cessation de dégagement gazeux, ce corps s'est transformé en un produit solide qui a fondu à 74-76°. Ce corps fondant à 124° est le chlorhydrate de la benzylidène-α.α-méthylbenzylcyclohexanone comme le montre l'analyse suivante effectuée par la méthode de Baubigny : trouvé C 0/0, 10,68; th. p. $C^{21}H^{22}O$,ClH : C 0/0, 10,87.

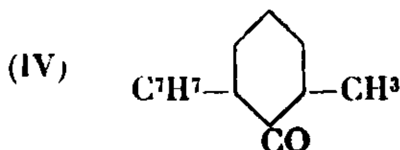
Le produit B s'est pris en masse; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le point de fusion s'est fixé à 79°; une recherche de chlore ayant donné un résultat positif, la substance a été de nouveau traitée par une solution alcoolique de potasse à la température de 45° mais le produit ainsi isolé contenait un peu d'halogène; un troisième traitement identique pratiqué à la température de 60°, a permis d'éliminer totalement le chlore et le produit a alors fondu à 82°. Ce corps rigoureusement blanc, est la benzylidène-α.α-méthylbenzylcyclohexanone. — *Analyse.* Trouvé H 0/0, 7,72; C 0/0, 86,56; th. p. $C^{21}H^{22}O$: H 0/0, 7,58; C 0/0, 86,89.

Le résidu C, repris à l'alcool bouillant, a donné un premier dépôt pesant 1gr,55 et fondant à 187-189°, un deuxième dépôt pesant 0gr,5 et fondant à 188-189°, un troisième, de 0gr,5 suintant à 81° et fondant à 125°; enfin, un ultime dépôt pesant 0gr,25 a fondu à 73°. Les deux premiers, par purification dans l'alcool,

ont fondu à 191° et ont conservé ce point de fusion après mélange avec la combinaison tétrahydropyronique d'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone qui fond elle-même à cette température (13); le troisième dépôt est évidemment un mélange de tétrahydropyronique et de benzylidénique, le quatrième est constitué par la benzylidénique; le reste était formé par des produits visqueux (4gr,7).

L'ensemble des portions A et B correspond donc à 5,0 + 44gr,5 de combinaison benzylidénique. Des 7gr,5 de la portion C il a été isolé 2 gr. de pyronique et 0gr,25 de benzylidénique, ou bien en tenant compte du 3e dépôt et ceci d'une façon arbitraire, 2gr,25 de pyronique et 0gr,50 de benzylidénique. Quant au produit visqueux, le mieux nous a semblé, toute portion de benzylidénique et de pyronique comportant des produits visqueux, de les répartir au prorata des quantités de chaque corps extrait de la portion C; on trouve alors 50gr,9 de benzylidénique contre 6gr,05 de pyronique soit 35gr,1 de cétone dissymétrique contre 3gr,1 de cétone symétrique ce qui fait 92 0/0 de cétone dissymétrique (III) contre 8 0/0 de cétone symétrique (IV) (14).

(III) 

(IV) 

2° *Essai.* — Le précédent essai comportant une part un peu trop importante d'arbitraire, nous avons fait une nouvelle analyse en utilisant les mêmes quantités de matière. La condensation a donné naissance à un produit rouge solide, d'une très grande dureté. Après 48 heures de contact l'acide chlorhydrique a été éliminé par une solution de carbonate de sodium ce qui a décoloré le produit qui a été alors repris à l'éther. L'insoluble a été séparé, desséché, puis chauffé dans le vide à 160° pendant une heure pour éliminer l'acide chlorhydrique.

Le résidu provenant de l'élimination de l'éther a été, comme précédemment, traité par la potasse alcoolique; on a alors précipité par l'eau et repris à l'éther. De ce dernier, après dessiccation, un résidu a été obtenu auquel a été joint le produit privé d'acide chlorhydrique dans le vide, et le tout a été fractionné sous 13 mm. ce qui a donné :

240-266........................	47 gr.	(A)
266-296........................	5	(B)
Résidu........................	2	(C)

La portion A a donné 40 gr. de cristaux fondant à 80-81°, constitués par conséquent par la benzylidénique ($Eb_{13} = 252°$).

De la portion B, par fractionnement à l'alcool, nous avons obtenu : 1° un insoluble pesant 1gr,6 et fondant à 190-191° (tétrahydropyronique; 2° un dépôt pesant 1gr,8 fondant à 80-82°, mais n'étant complètement clair qu'à 125° (benzylidénique souillée d'un peu de pyronique; 3° 0gr,4 d'une matière fondant à 65-70° (benzy-

(14) Et non 91 et 9 0/0 comme nous l'avons indiqué précédemment par erreur (*C. R.*, 1928, t. 188, p. 1126).

lidénique impure) et 4° un résidu de 1gr,2 formé de cristaux de benzylidénique souillés de résines.

De la portion C nous avons isolé 0gr,7 de tétrahydropyronique cristallisée.

En répartissant le poids de la portion résineuse comme nous l'avons indiqué dans le premier essai, on arrive au résultat suivant : 49gr,7 de benzylidénique contre 4gr,3 de tétrahydropyronique, 94 0/0 de cétone dissymétrique (III) contre 6 0/0 de cétone symétrique (IV); ce sont là les nombres que nous adoptons en faisant remarquer que les deux essais qui viennent d'être décrits, ont été réalisés à trois ans de distance, donc avec des amidures différents.

Composition de la cétone de benzylation au chlorure.

1er *Essai.* — 40 gr. de cétone au chlorure ont été mélangés à 25 gr. de benzaldéhyde et saturés d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures de contact, le produit avait pris une teinte rouge et était pris en masse. Par broyage avec une solution diluée de carbonate de sodium, la coloration a disparu et un très important insoluble a subsisté; par reprise à l'éther cet insoluble s'est déposé; il a été séparé et essoré (produit A). L'éther a été chassé et le résidu a été repris par 10 gr. de potasse dissous dans 250 cm³ d'alcool pendant une demi-heure, d'abord à froid, puis à 60°. On a précipité par l'eau et repris à l'éther. Un nouvel insoluble (produit B) a été isolé; au bout de plusieurs heures un autre insoluble s'est déposé qui a été également séparé (produit C); la solution éthérée a été séchée sur sulfate de sodium, le solvant a été chassé et le résidu (produit D) a été fractionné.

Le produit A pesait 40 gr. et fondait à 124°; c'est donc le chlorhydrate de la benzylidénique (il correspond à 35gr,5 de benzylidénique). Le produit B (3gr,5) a fondu à 190-191°; c'est donc la tétrahydropyronique. Le produit C a fondu sans netteté vers 130°; c'est le chlorhydrate impur. Le fractionnement du produit D a donné 13gr,5 de benzylidénique brute et un résidu pesant 4gr,5. De celui-ci nous n'avons obtenu que la combinaison tétrahydropyronique à côté de produits visqueux mais pas de benzylidénique.

En utilisant tous ces nombres, on arrive aux pourcentages suivants : cétone dissymétrique (III) 90 0/0, cétone symétrique (IV) 10 0/0.

2e *Essai.* — Il a été conduit de la même manière que le deuxième essai réalisé avec le bromure. Le fractionnement final sous 17 mm. a donné les portions suivantes (40 gr. de cétone ont encore été utilisées) :

180-240..........	1gr,5	270-300 (B)........	5,0
240-270 (A)......	44gr,0	Résidu (C).........	7,0

La portion A a donné des cristaux fondant à 77-79°; c'est donc la benzylidénique. La portion B a été reprise par une grande quantité d'éther; elle a laissé un insoluble fondant à 191-192° pesant 0gr,7; par concentration de l'éther nous avons eu les dépôts successifs suivants :

F. : 75–77° clair à 125°...........	1gr,3	benzylidénique souillée de pyronique.
F. : 78-79° clair à 83°.............	1gr,0	benzylidénique.
Résidu jaunâtre, solide pâteux ...	1gr,9	

La fraction C, reprise à l'alcool, a permis d'isoler 1gr,7 de cristaux fondant à 187-189° à côté de produits résineux bruns; aucun cristal de benzylidénique n'a pu être isolé.

Ceci représente en tout 48 gr. de benzylidénique et 8 gr. de tétrahydropyronique ce qui correspond aux pourcentages suivants : cétone α.α (III) 89 0/0, cétone α.α' (IV) 11 0/0.

(Faculté des Sciences de Nancy).

N° 111. — Influence de l'oxyde de cérium sur les propriétés catalytiques de l'oxyde de thorium par M. H. COPAUX.

10.7.1931.)

On sait que l'effet d'un catalyseur sur une réaction déterminée est souvent accru par l'addition d'un catalyseur secondaire, auquel on donne le nom de promoteur.

L'action de cet adjuvant n'est pas toujours croissante avec sa dose; elle passe quelquefois par un maximum très accentué, du côté des basses teneurs. Ainsi, d'après Audibert et Raineau (1), un catalyseur composé de cuivre réduit et d'oxyde de manganèse, agissant sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, le transforme en méthanol avec un rendement rapidement croissant, puis décroissant avec la teneur en cuivre, sous des conditions identiques de pression, de température et de débit gazeux.

D'autre part, il a été montré par Swan (2), puis par Goggs (3), dans le Laboratoire du Profr H. B. Baker, que les oxydes mixtes, $CeO^2 + ThO^2$, ont, sur l'oxydation de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone aux basses températures, un maximum d'action qui coïncide avec la composition du manchon luminescent (sensiblement 1 de CeO^2 pour 99 ThO^2).

Cette dernière observation est d'un grand intérêt, car elle apporte une certaine précision aux vagues ressemblances qualitatives qu'on aperçoit entre les phénomènes de catalyse et ceux de luminescence.

C'est pourquoi, m'arrêtant particulierement aux expériences de Goggs, je les ai reprises, avec un résultat que je résume tout de suite en disant que l'effet d'optimum est réel, mais qu'il appartient seulement à des mélanges d'oxydes préparés de certaines manières et qu'on ne reproduit pas toujours à coup sûr.

Mode opératoire. — L'expérience a consisté à faire passer un mélange d'oxyde de carbone et d'air sur les oxydes chauffés à une

(1) Audibert et Raineau, *Annales des Combustibles liquides*, 1927.
(2) Swan, *J. Chemical Society*, 1924, t. **125**, p. 780.
(3) Goggs, *J. Chemical Society*, 1928, p. 2667.

température constante, comprise entre 450 et 500°, et à mesurer le gaz carbonique produit en un temps donné, sous un débit gazeux constant.

L'oxyde de carbone est mélangé à de l'air et non à de l'oxygène pour éviter les explosions qui s'étaient produites, au cours d'expériences préliminaires avec ce dernier gaz; la proportion de CO à l'air est, dans tous les cas, de 2 à 5, soit, pour 100 volumes du mélange, 28,5 de CO et 71,5 d'air, qui apportent tout l'oxygène nécessaire à la combustion, même si elle devenait totale.

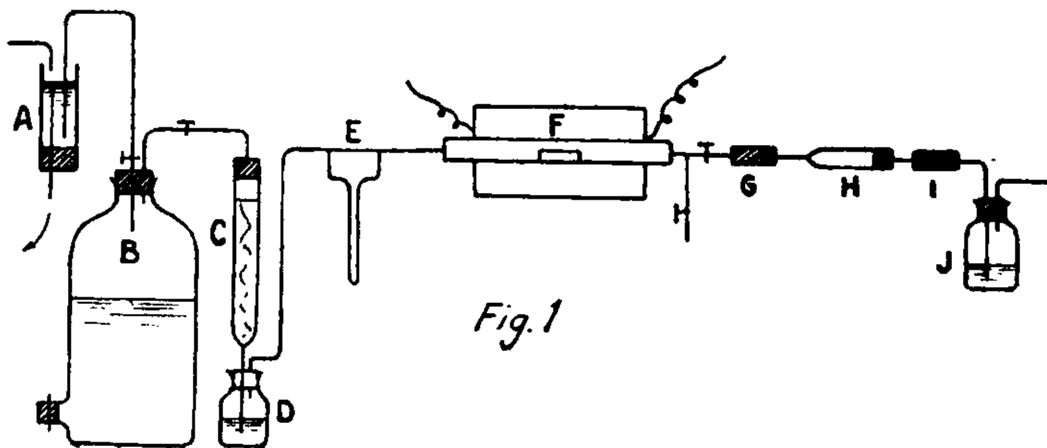
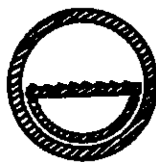


Fig. 1


Fig. 2

Le mélange gazeux est préparé dans un flacon de 8 litres, B, qu'on agite pendant quelques instants pour bien mêler les gaz, précaution dont l'oubli pourrait conduire à des résultats incohérents, si les gaz étaient employés tout de suite et sans agitation.

En A, un régulateur très simple alimente en eau le flacon B, dont les gaz sortent sous pression constante, se dessèchent en C et D, traversent le débitomètre E, puis le tube catalytique F. Dans celui-ci est placée, comme l'indique la *figure* 2, une lame de verre Pyrex, de 34 mm. de long sur 8^{mm},5 de large, posée sur une nacelle en verre Pyrex, taillée de telle sorte que les gaz passent à peu près uniquement par la demi-section supérieure, et parcourent la surface de la lame, où le catalyseur, mis en pâte avec un peu d'eau, a été étendu puis séché doucement.

La dose de solide ainsi répartie uniformément est de 0,015 à 0,020 gr.

Le gaz carbonique produit est absorbé dans un tube H, rempli de fragments de potassse concassée, et protégé de l'humidité en G et en I par deux petits tubes à ponce sulfurique. On le pèse avant et après l'expérience. Enfin l'appareil se termine en J par un flacon

d'eau de baryte, témoin de l'entière absorption du gaz carbonique, en H.

On a reconnu, par des essais préalables, que les variations du débit gazeux, entre les limites qu'elles atteignent pratiquement, soit environ ± 1 0/0 de la hauteur d'eau lue au débitomètre, n'ont qu'une influeuce négligeable sur le taux d'oxydation. La constance de la température a plus d'importance et doit être surveillée de près, afin que l'écart n'excède pas ±2°. Une plus grande précision n'est d'ailleurs pas nécessaire, car le résultat dépend, dans une bien plus large mesure, du catalyseur lui-même et des conditions de sa préparation.

Préparation des oxydes. — On part du nitrate céreux et du nitrate de thorium purs et l'on compose avec leurs solutions titrées cinq mélanges correspondant aux proportions d'oxydes suivantes :

ThO^2........	100	99,5	99	98,5	98
CeO^2.........	0	0,5	1	1,5	2

A partir de ces mélanges, les oxydes sont préparés, soit en décomposant les nitrates par la chaleur, soit en les précipitant par l'acide oxalique ou par le carbonate d'ammonium.

a) *Par calcination des nitrates.* — La solution des nitrates est d'abord évaporée, puis le résidu chauffé à 550° pendant 5 minutes. On pulvérise finement l'oxyde blanc ainsi obtenu, on le délaye avec quelques gouttes d'eau pour l'étendre sur la lamelle et après dessiccation, on peut commencer la mesure.

D'autre part, la cuisson à 550° laissant encore des traces de nitrate dans le produit, on fait une seconde expérience avec des oxydes chauffés plus fortement, à 720° pendant 5 minutes, température à laquelle la décomposition des nitrates est complète.

Les poids de CO^2, formés à 455°, après 15 minutes de passage d'un mélange de CO et d'air (2/5), sous un débit de $4^{lit},4$ par heure, sont les suivants :

		Sur les oxydes cuits	
		à 550° (1)	à 720° (2)
ThO^2	CeO^2		
100	0	0,080	0,0195
99,5	0,5	0,0495	0,0125
99	1	0,036	0,0108
98,5	1,5	0,066	0,0132
98	2	0,062	0,0158

La surchauffe — de 550° à 720° — a diminué l'activité catalytique des oxydes, mais l'allure des résultats est restée sensiblement la même; elle dessine un minimum — et non un maximum — pour le mélange à 1 0/0 de CeO^2. C'est une observation sur laquelle on reviendra tout à l'heure.

b) *Par précipitation des oxalates.* — Les oxalates de thorium et de cérium étant insolubles en milieu acide, cristallins et facilement filtrables, surtout quand ils ont été précipités à chaud, la préparation des oxydes à partir des oxalates est particulièrement commode. Après dessiccation à 110° et cuisson à 500 ou 550° pendant

quelques minutes, les oxalates sont complètement décomposés, sauf qu'ils laissent des oxydes parfois colorés d'une nuance grisâtre. Cette couleur est due à des restes de carbone dont la pyrogénation à partir du radical organique est sans doute favorisée par l'oxyde rare et elle est toujours plus marquée sur ThO^2 pur que sur ses mélanges, où CeO^2, agissant comme catalyseur oxydant, brûle en tout ou en partie le reste carboné. Elle disparaît d'ailleurs pendant la catalyse, où l'oxyde est chauffé en couche très mince, au sein du mélange de CO et d'air, et son intensité ne m'a jamais paru avoir un lien avec l'allure des résultats.

Dans les expériences 3 et 4, dont les résultats suivent, on est parti du nitrate céreux et les oxydes ont été cuits à 500°; dans l'expérience 5, on est parti du céri-nitrate d'ammonium et les oxydes ont été cuits à 550°.

Poids de CO^2 formé à 455°, après 15 minutes de passage d'un mélange de CO et d'air (2/5), sous un débit de $4^{lit},4$ par heure.

ThO^2	CeO^2	Exp. 3	4	5
100	0	0,047	0,0165	0,049
99,5	0,5	0,0195	0,023	0,0625
99	1	0,0185	0,0235	0,064
98,5	1,5	0,0185	0,031	0,0645
98	2	0,023	0,036	0,084

On ne voit apparaître aucun maximum d'effet, même dans l'expérience 5, où l'on a suivi d'aussi près que possible le mode opératoire décrit par M. Goggs. Pourtant, il est plus logique en principe de partir du céri-nitrate d'ammonium, comme l'a fait M. Goggs, que du nitrate céreux, car, dans le premier cas, Ce et Tb sont pris sous le même degré de valence (IV) et doivent précipiter par l'acide oxalique en un mélange isomorphe et très intime.

En fait, l'expérience 5 est en désaccord avec cette présomption, et si elle a donné à M. Goggs le résultat cherché, c'est probablement par suite d'un détail opératoire qui n'apparaît pas dans le mémoire très bref de M. Goggs.

c) *A partir des carbonates.* — 25 cm^3 de la solution des nitrates, contenant environ $0^{gr},7$ d'oxydes, sont versés à froid dans 125 cm^3 d'une solution de carbonate d'ammonium, à 25 gr. de sel solide par litre. On jette le précipité sur un filtre à plis, on le lave, on le sèche à 110° et on le chauffe à 480° pendant 5 minutes.

Voici, en poids de CO^2, les résultats donnés par trois préparations distinctes, dans des conditions de catalyse identiques à celles qu'on a déjà fixées aux paragraphes *a* et *b*:

ThO^2	CeO^2	Exp. 6	7	8
100	0	0,0705	0,238	0,241
99,5	0,5	0,064	0,112	0,1225
99	1	0,0845	0,1235	0,140
98,5	1,5	0,0778	0,120	0,1265
98	2	0,0743	0,106	0,1235

Dans les trois cas, le mélange à 1 0/0 de CeO^2 montre un maximum d'action — à condition de mettre hors série l'oxyde de thorium pur,

plus actif. Il est possible que cette exception, également constatée en d'autres essais, non rapportés ici, tienne à l'absence de CeO^2. La plupart des oxydes préparés à basse température évoluent en effet, quand on les chauffe, vers des formes plus stables et moins actives, et cette évolution peut être plus profonde dans les mélanges que dans ThO^2 pur, si elle est sensible à la présence de CeO^2. En somme, mes observations s'accordent avec bien d'autres pour montrer que la composition chimique n'est que l'un des facteurs de l'activité catalytique; celle-ci dépend encore du degré de cuisson des préparations, de la concentration des réactifs avant précipitation, quand on passo par des précipités amorphes, de la durée des lavages, de la vitesse de dessiccation, etc.

En ce qui concerne particulièrement la cuisson, il est connu, par des expériences déjà anciennes, qu'un mélange médiocrement homogène de ThO^2 et de CeO^2, à 1 0/0 de CeO^2, prend une luminescence plus vive, quand il est maintenu à la température du manchon luminescent, en même temps qu'il se transforme peu à peu en une véritable solution solide. Ici, un essai de surchauffe, conduit, il est vrai, plus modérément, n'a pas donné le résultat attendu. On aurait pu croire que tout en abaissant l'activité absolue des oxydes, la surchauffe, replacerait leurs activités relatives dans l'ordre normal, en admettant que l'existence d'un maximum pour le mélange à 1 0/0 de CeO^2 soit le phénomène normal; il n'en a rien été.

L'effet d'optimum n'a été obtenu qu'à partir de préparations spéciales, celles que donne la précipitation par le carbonate d'ammonium, dont les résultats sont donnés au paragraphe c). Le maximum n'est apparu dans aucune série préparée à partir des oxalates, et dans le cas des nitrates calcinés, il a fait place à un minimum. Cette singularité n'est pas sans précédents, car on trouve, dans les graphiques tracés par Audibert et Raineau, des exemples de catalyseurs mixtes, qui, pour une même composition, marquent un minimum ou un maximum d'activité, suivant qu'ils ont été préchauffés plus ou moins, avant la catalyse.

N° 112. — Effet Raman dans les composés terpéniques. I. Terpènes bicycliques; par G. DUPONT, P. DAURE et J. ALLARD.

(17.7.1931.)

L'étude spectrale a été d'un grand secours dans le domaine de la chimie minérale. On peut espérer que le phénomène découvert par Raman, qui donne des spectres de raies caractéristiques des molécules et non des atomes, doit, en chimie organique, rendre de grands services pour caractériser certains Individus chimiques et analyser certains mélanges.

Le domaine dans lequel cette méthode d'analyse nouvelle parait devoir être la plus précieuse est celui des composés terpéniques. Ces composés s'obtiennent, en effet, le plus souvent à l'état de mélanges plus ou moins complexes, et la caractérisation des constituants de ce mélange est parfois très délicate, parce que ces

constituants sont la plupart du temps très labiles, qu'ils se transforment aisément les uns dans les autres et que leurs dérivés cristallisés, souvent obtenus avec de faibles rendements, ne sont, en outre, pas toujours caractéristiques.

Les composés terpéniques ont le plus souvent le même squelette carboné, mais ils diffèrent les uns des autres par le nombre de doubles liaisons ou par la place de celles-ci. Or l'on sait (1) que les spectres des composés éthyléniques possèdent en général des raies très nettes, caractéristiques de ces liaisons, et dont la position varie nettement avec leur position dans la molécule.

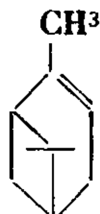
On doit donc s'attendre à trouver des spectres caractéristiques nets pour chaque composé terpénique. Dès lors, il semble possible de baser sur l'emploi des spectres Raman une méthode d'analyse des mélanges terpéniques : on peut espérer qu'une séparation suffisamment poussée, par distillation ou cristallisation, permettra, dans la plupart des cas, d'obtenir les spectres caractéristiques des divers constituants. On peut même espérer, par l'étude photométrique de ces spectres, obtenir une méthode d'analyse quantitative.

Pour développer le programme précédent, il est intéressant d'établir un catalogue des spectres des principaux composés terpéniques en cherchant à obtenir ceux-ci aussi purs que possible. Dans le travail actuel, nous donnons les résultats concernant les principaux terpènes bicycliques, ainsi que leurs produits d'hydrogénation.

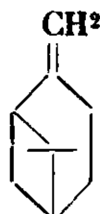
Quant à la méthode d'observation utilisée par nous pour cette étude, elle a déjà été décrite par l'un de nous dans un mémoire publié en collaboration avec M. Bourguel (2); nous n'y reviendrons donc pas ici.

La raie excitatrice dont nous nous sommes servis était la raie $\lambda = 4358$ Å de l'arc au mercure. Nous avons relevé les raies des divers spectres Raman jusqu'à $\lambda = 4900$ Å ce qui exclut les raies attribuées aux liaisons de l'hydrogène qui ne présentent pas d'intérêt pour l'étude qui nous occupe. Ces raies ont une fréquence de l'ordre de 3000 et sont d'ailleurs, en général, assez peu nettes.

Famille du pinène. — Nous avons étudié les carbures suivants :



Pinène.



Nopinène.



Pinane et Nopinane.

Le pinène et le nopinène ont été extraits de l'essence de térébenthine de Bordeaux par 3 distillations successives suivant les indications données par l'un de nous (3).

(1) Voir Daure, *Ann. de Phys.*, 1929, t. 12, p. 375; Lespieau et Bourguel, *Bull. Soc. chim.* (4), 1930, t. 47, p. 1365.
(2) Bourguel et Daure, *Bull. Soc. chim.* (4), 1930, t. 47, p. 1349.
(3) G. Dupont, Les essences de térébenthine, *Ann. de Chim.* (10), 1924, t. 1, p. 219.

Le pinane et le nopinane ont été obtenus par hydrogénation catalytique à froid, en présence de noir de platine, du pinène et du nopinène (4).

Les caractéristiques des produits obtenus étaient les suivantes :

	α_J (5)	n_J^{25}	d_{20}
Pinène	— 40°35	1,4604	0,858
Nopinène	— 20,08	1,4785	0,872
Pinane	— 19,13	1,4625	0,859
Nopinane	— 20,20	1,4625	0,858

Spectres obtenus :

Pinène		Nopinène		Pinane et Nopinane (identiques)	
Fréquence Raman (6)	Intensité et netteté (7)	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité
222	b. 2				
278	a. n. 4				
309	f. 2			366	f. 1
391	f. 3	391	f. 1	427	f. 1
477	b. l. 2	480	n. 2	472	f. 2
573	n. 4				
623	n. 3				
672	t. n. 7	648	t. n. 5	653	t. n. 7
776	f. 3	778	f. 2	752	f. 5
840	n. 5	{ 850	n. 5	815	n. 3
		{ 879	n. 5	864	t. n. 7
962	b. 5	942	f. 4	957	b. 4
1048	a. n. 4	1048	a. n. 3	1029	b. 5
1091	a. n. 4	1091	f. 1	1096	a. n. 4
1134	a. n. 4	1134	a. n. 3		
1177 } 1234 }	b. l. 5	1224	f. 4	{ 1167 } { 1229 }	b. l. 4
1271	b. 3	1251	a. n. 2		
1299	a. n. 3			1304	b. 2
1332	a. n. 3			1351	f. 1
1383	a. n. 4				
1430 } 1490 }	b. l. 10	{ 1430 } { 1490 }	b. l. 8	{ 1439 } { 1490 }	b. l. 8
1672	t. n. 8	1641	t. n. 10		

(4) Voir, Vavon, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 167-256.

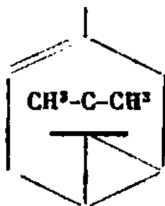
(5) Rotation sous 10 cm. pour la raie jaune du mercure.

(6) Rappelons que l'on entend par *fréquence Raman* la différence entre la fréquence en nombre d'ondes au centimètre de la raie excitatrice et celle de la raie observée. On sait que cette fréquence est indépendante de la raie excitatrice.

(7) Nous caractérisons arbitrairement les intensités observées par des

Le nopinane et le pinane ont donné des spectres absolument identiques. Ce résultat vient démontrer la pureté du produit et est conforme aux prévisions théoriques. La raie très nette voisine de 1650, qui dans le pinène et le nopinène caractérise une double liaison, est absente du spectre du pinane. Toutes les autres raies sont moins nettes et fortes que dans les spectres du pinène et du nopinène. Ce fait paraît général, les spectres Raman des carbures saturés sont moins nets que ceux des carbures non saturés correspondants.

Famille du carène. — Nous avons étudié le Δ^3-*carène* de l'essence du *Pinus* longifolia (8) :



Les caractéristiques de ce carbure étaient les suivantes :

Ebullition 170° ; $\alpha_J = +8°95$ (9) ; $d_{15} = 0,8668$; $n_J^{25} = 1,475$

Ce terpène paraît être mélangé, dans cette essence, avec un isomère β (double liaison à l'extérieur du noyau). Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement sur cette question.

Dans des essais antérieurs d'hydrogénation en présence de noir de platine (10), nous n'avions pas pu réussir à hydrogéner le carène. L'échantillon que nous avons étudié ici a, au contraire, pu être très aisément hydrogéné dans ces conditions;

196 gr. de carène ont, en présence de 6 gr. de noir de platine, fixé deux atomes d'hydrogène en 1 heure. Cette hydrogénation nous a fourni du carane :



liquide fluide, à odeur fine et faible, présentant les caractéristiques suivantes :

$$\alpha_J = +1°95 ; \quad n_J^{25} = 1,4548 ; \quad d_{17} = 0,8220$$

nombres; les nombres les plus bas concernant les raies ou bandes très peu visibles. Les abréviations signifient : t. n., raies très nettes; n., nettes; a. n., assez nettes ; f., floue ; b., bande ; b. l., bande large.

(8) Voir G. Dupont. Les essences de térébenthine, *Ann. de Chim.* (10), t. 1, p. 295.

(9) Rotation sur 10 cm. pour la raie jaune du mercure : cette rotation, initialement égale à 14°,8, s'est lentement abaissée, en deux ans, à 8°,95; la transformation subie paraît être une simple racémisation, ou peut-être une oxydation ou résinification sélective de l'un des deux constituants.

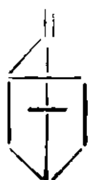
(10) Les essences de térébenthine, p. 248.

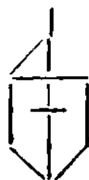
Ces deux carbures, le carène et le carane, nous ont donné les spectres suivants :

Carène		Carane	
Fréquence Raman	Intensité	Fréquence	Intensité
355	f. 2		
432	f. 3	424	b. l. 4
517	f. 4	527	f. 1
573	f. 3	568	f. 1
682	a. n. 4	682	a. n. 5
727	n. 6	727	a. n. 2
766	a. n. 3		
796	a. n. 1		
825	a. n. 4		
947	n. 6		
1105	f. 1	1120	b. 2
1163	f. 2	1181	f. 1
1229	b. 1	1234	f. 1
1313	a. n. 4	1309	f. 2
1383	n. 6	1383	b. 2
1430 } 1460 }	b. l. 10	1434 } 1471 }	b. l. 10
1568	f. 2		
1645	f. 1		
1695	n. 8		

Les raies 1568, 1645, dont l'intensité varie beaucoup avec le choix de la fraction, paraissent caractériser des impuretés ou un isomère présent; nous reviendrons sur ce point — Même observation que pour le pinane : la raie 1695 disparaît dans le carane, montrant qu'il y a bien eu saturation de la double liaison.

Famille du camphène.


Camphène.


Camphane.

Le campbène étudié par nous a été industriellement obtenu par l'action du phénate de sodium sur le chlorure de bornyle. Redistillé deux fois à la colonne de 2 mètres, puis cristallisé dans l'alcool et

dans l'éther de pétrole, il présentait les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 44°5 $\alpha_J = -68°,3$

Nous avons pu hydrogéner en présence de noir de platine ce camphène. Nous avons aussi obtenu un camphane présentant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion 50° (11)

$\alpha_J = +7°,56$.

Les spectres donnés par ces 2 corps sont les suivants.

Camphène		Camphane	
Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité
237	b. l. 3		
287	a. n. 3	386	f. 1
437	f. 2		
643	n. 6		
672	n. 6	662	f. 3
825	f. 1	874	f. 1
889	a. n. 6	893	f. 3
932	a. n. 7	928	f. 3
966	f. 4		
1053	b. 3	1038	f. 1
1115	b. 3		
1210	b. 1	1388	f. 1
1430 } 1467 }	b. l. 8	1439 } 1494 }	b. l. 4
1672	a. n. 10		

Remarques générales.

L'ensemble des spectres obtenus avec les divers terpènes bicycliques étudiés est donné dans la figure 1. On voit que ces divers spectres sont très différents, en général nets, riches en raies fortes, sauf pour les carbures saturés et assez caractéristiques.

Voici les principales de ces raies :

Raies A — Vers la fréquence 1600 se trouve, dans tous les terpènes bicycliques en $C^{10}H^{16}$, une raie en général très forte et nette. Cette raie, comme l'a déjà signalé l'un de nous en collaboration avec

(11) Le point de fusion signalé pour le camphane est 63° — Notre échantillon est visiblement souillé par des traces de camphène résiduel, — mais sont assez faibles pour que les raies de ce carbone ne soient plus visibles sur les spectres.

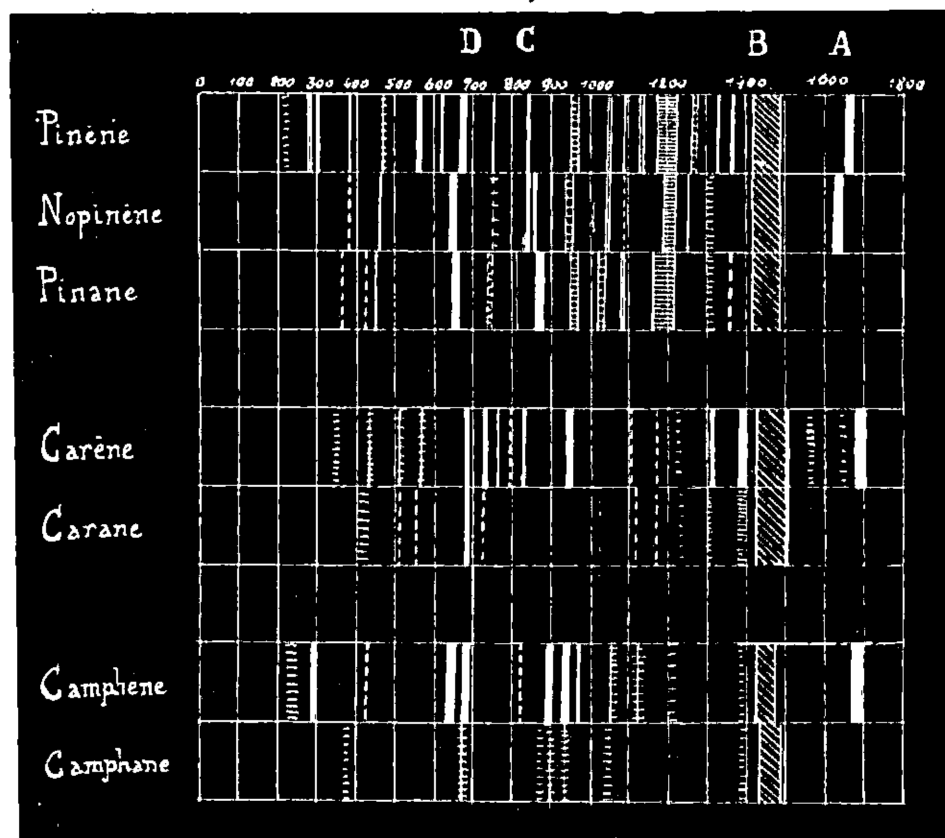


Fig. 1.

M. Bourguel, *caractérise la double liaison* présente dans ces carbures. *Elle n'existe plus* dans les terpènes saturés : pinane, carane, camphane, et, d'ailleurs, elle varie avec la position de la double liaison dans la molécule :

-pinène.......	167,2	-carène.......	169,5
-nopinène.....	164,1	-camphène....	167,2

La double liaison du pinène, intérieure au noyau, a une fréquence nettement plus grande que la double liaison du nopinène, extérieure au noyau.

Bande B. — Entre les fréquences 1400 à 1500, on relève une bande large et forte dans tous les spectres et, nous le montrerons aussi, dans les spectres de tous les autres terpènes, de leurs produits d'hydrogénation et du cymène lui-même. Cette bande se retrouve pour la plupart des combinaisons organiques (12) et semble caractériser les liaisons $>C-C<$.

Raies C. — Vers les fréquences 850-950, on trouve une raie très nette, simple chez le pinène, le pinane, le carène, double chez le

(12) Voir Bourguel et Daure, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 47, p. 1356.

nopinène, triple chez le camphène. Ces raies varient fortement de fréquence d'un carbure à l'autre. Elles peuvent donc permettre assez souvent une bonne caractérisation des carbures.

Raies D. — Vers les fréquences 650-750, on rencontre une raie forte pour le pinène, le nopinène, le pinane. On trouve vers les mêmes fréquences, deux raies dans le camphène et 3 au moins dans le carène; ces raies fortes, dont la fréquence varie également dans une assez large proportion d'un carbure à l'autre, peuvent permettre également un bon repérage des corps.

Les raies des spectres Raman se conservent dans les mélanges de carbures terpéniques. — Pour le montrer, nous donnons en regard les raies relevées sur un spectre de pinène, un spectre de nopinène et un spectre fait sur un mélange de 50 0/0 de pinène et 50 0/0 de nopinène. *(Voir fig. 2 : a, b, c).*

Groupe	I Pinène		II Nopinène		III Mélange de 50 0/0 pinène et 50 0/0 nopinène	
	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité	Fréquence	Intensité
	222	a. n. 2			222	a. n. 2
	278	a. n. 4			278	a. n. 4
	309	a. n. 2			309	a. n. 2
	391	n. 3	391	n. 1	391	n. 2
	477	b. 2	480	n. 2	480	b. 4
	573	n. 4			573	n. 2
	623	n. 2			623	n. 1
D	672	t. n. 7	648	t. n. 5	648	t. n. 4
					672	t. n. 4
	776	f. 3	776	f. 3	776	f. 2
C	840	a. n. 5	850	n. 5	850	a. n. 3
			879	n. 5	879	a. n. 3
	962	b. 5	942	b. 4	940-960	b. 4
	1048	a. n. 4	1048	a. n. 3	1052	a. n. 4
	1091	a. n. 4			1091	a. n. 4
	1134	a. n. 4	1134	a. n. 3	1194	a. n. 4
	1177	b. 1	1224	b. 5	1170-1230	b. 1. 4
	1271	b. 3	4251	a. n. 2	1250-1270	b. 3
	1299	a. n. 2			1332	b. 3
	1332	a. n. 3				
	1383	a. n. 4			1383	b. 3
B	1430-1490	b. l. 10	1430-1490	b. l. 8	1430-1490	b. 1. 10
A	1672	t. n. 8	1641	t. n. 10	1641	n. 4
					1672	n. 4

La figure 2 donne un rapprochement des 3 spectres permettant de constater la parfaite superposition de I et II dans le spectre III du mélange (13).

On voit que cette superposition, et en particulier les raies des groupes A et D permettent de caractériser la présence simultanée des deux isomères pinène et nopinène dans le mélange.

Fig. 2.

On conçoit enfin qu'une étude microphotométrique d'un tel spectre puisse permettre d'aborder l'analyse quantitative d'un tel mélange.

Sommaire.

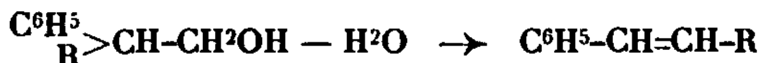
Nous avons cherché à montrer dans ce qui précède la possibilité d'utiliser les spectres Raman pour l'étude qualitative (et éventuellement quantitative) des mélanges de terpènes. Dans cette première note, nous avons donné les spectres de quelques terpènes bicycliques et montré que dans les mélanges de tels corps, les spectres se superposent. Nous poursuivons cette étude.

(13) Chaque spectre est encadré par le spectre du fer qui permet le repérage des raies.

N° 113. — Action de l'amidure de sodium sur quelques éthers bromhydriques; par Mlle P. AMAGAT.

(2.8.1931.)

Nous avons montré, en collaboration avec Mme Ramart (1), que la déshydratation des α-phényl-α-alcoyléthanols, par la chaleur, en présence de porosite (agglomérés de terre d'infusoires et de liège calciné) est accompagnée d'un changement de structure et que le produit principal de la réaction est un carbure arylalcoyléthylène symétrique :



Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'amidure de sodium sur les éthers bromhydriques de ces mêmes alcools, afin de voir s'il se formait un carbure éthylénique, résultant du départ d'acide bromhydrique, avec ou sans transposition moléculaire, ou bien s'il se faisait une amine.

Meunier et Desparmets (2) ont montré que si l'on fait tomber du bromure d'éthylène sur de l'amidure pulvérisé chauffé au B.-M., il y a départ de deux molécules d'acide bromhydrique, formation d'ammoniac et d'acétylène.

Chablay (3) a proposé comme mode de synthèse des carbures éthyléniques, l'action de l'amidure sur les dérivés halogénés des carbures saturés.

Bourguel (4) a établi que l'on peut obtenir les carbures acétyléniques vrais par l'action de NH^2Na sur les dérivés 1.2-halogénés ou sur les dérivés halogénés éthyléniques $RCHX.CH^2X$ et $RXC{=}CH^2$ et que, d'autre part, l'amidure transforme facilement et avec de bons rendements les acétyléniques bisubstitués en acétyléniques vrais, il y a dégagement d'ammoniac; il se fait le dérivé sodé.

Nous avons constaté que l'amidure de sodium enlève aux éthers bromhydriques des α-alcoyl-α-phényléthanols une molécule de BrH, il se dégage de l'ammoniac, il se forme du bromure de sodium et il se fait, presque exclusivement, le carbure éthylénique symétrique, provenant d'une transposition intramoléculaire, par migration dn radical alcoyle ou du radical phényle, sans que l'on puisse déterminer lequel des deux radicaux émigre :



L'opération se fait avec de l'amidure en suspension dans un solvant neutre et en ajoutant, en une fois, l'éther bromhydrique. Plusieurs essais successifs effectués avec des solvants à température d'ébul-

(1) Mme Ramart et Mlle Amagat, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 31.
(2) Meunier et Desparmets, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. **32**, p. 1062.
(3) Chablay, *Thèse de doctorat*, Paris, 1913.
(4) Bourguel, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 751; *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. **35**, p. 481.

lition de plus en plus élevée ont montré qu'à la température d'ébullition du xylène on obtient les meilleurs résultats. Dans le benzène, l'éther bromhydrique reste intact, même après un chauffage prolongé ; dans le toluène, le carbure formé contient une forte proportion de dérivé halogéné ; dans le xylène, la réaction est terminée après 5 heures de chauffage au bain de sable.

I. — PRÉPARATION DES ÉTHERS BROMHYDRIQUES DE QUELQUES α-ALCOYL-α-PHÉNYLÉTHANOLS ET DU γ-PHÉNYLPROPANOL.

Tandis que les halogénures d'alcoyle à chaîne normale se préparent aisément et avec de bons rendements, soit par le procédé Norris (5), qui consiste à chauffer à reflux un mélange d'alcool et de 10 fois son poids d'acide bromhydrique aqueux à 48 0/0 et à distiller le mélange à la pression ordinaire, soit par l'action du tribromure de phosphore (6) ; les α-phényl-α-alcoyléthanols traités par l'acide bromhydrique à 48 0/0 sont en grande partie déshydratés. On obtient à côté de l'éther bromhydrique un carbure éthylénique en forte proportion. Mme Ramart (7) a montré aussi que l'acide bromhydrique en solution acétique déshydrate intégralement les alcools tertiaires.

Pour augmenter le rendement en éther bromhydrique j'ai alors modifié la technique de Norris et adopté la suivante :

L'alcool additionné de 6 fois son poids d'acide bromhydrique aqueux à 48 0/0 est chauffé pendant plusieurs heures au B.-M. bouillant. Comme il se forme deux couches dès le début de l'opération, on agite mécaniquement. L'opération terminée, on ajoute de l'eau à la solution d'hydracide et on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée avec de la soude étendue, puis avec de l'eau, enfin séchée sur le carbonate de sodium. L'éther étant évaporé, le résidu est distillé sous pression réduite.


Phényl-2-bromo-1-propane $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^6H^5}\!>\!CH.CH^2Br$

Le phényl-2-bromo-1-propane est obtenu en faisant réagir sur le phényl-2-propanol-1 l'acide bromhydrique aqueux à 48 0/0 ; 20 gr. d'alcool additionnés de 120 gr. d'acide bromhydrique ont été chauffés pendant 6 heures au B.-M. Nous avons obtenu 20 gr. d'éther bromhydrique. Le rendement est de 75 0/0.

Le phényl-2-bromo-1-propane distille à 117-118° sous 20 mm. ; c'est un liquide très légèrement coloré en jaune, d'odeur âcre.

*Dosage du brome**. — Subst., 0gr,2218 ; $NO^3Agn/10$ employé, 11cm³,05. — Trouvé : Br 0/0, 39,75. — Calculé pour $C^9H^{11}Br$: Br 0/0, 40,2.

(5) NORRIS WATT et R. THOMAS, *Am. Chem. J.*, 1907, t. **38**, p. 639 et *Am. Chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1071.
(6) WOLFSLEBEN, *Ann. Chem.*, 1913, t. **395** p. 114.
(7) Mme RAMART, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 634 et *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 48.
* Pour ce dosage, il est bon d'ajouter l'acide azotique après avoir préalablement mis l'azotate d'argent pour éviter les pertes de BrH.

Phényl-2-bromo-1-butane : $\frac{C^2H^5}{C^6H^5}>CH.CH^2Br$

On obtient le phényl-2-bromo-1-butane en traitant le phényl-2-butanol-1 par l'acide bromhydrique aqueux. 25 gr. d'alcool, 170 gr. d'acide bromhydrique ont été chauffés 6 heures au B.-M. Nous avons obtenu 30 gr. d'éther bromhydrique, soit un rendement de 80 0/0. Il bout à 130-132° sous 28 mm., il est légèrement coloré et a une odeur un peu piquante.

Dosage du brome. — Subst., 0gr,1897; NO^3Ag $n/10$, employé, 8cm3,9. — Trouvé : Br 0/0, 57,4. — Calculé pour $C^{10}H^{13}Br$: Br 0/0, 57,55.

Phényl-2-méthyl-3-bromo-1-butane $\frac{CH^3}{CH^3}>CH.CH(C^6H^5).CH^2Br$

Il a été préparé par l'action de l'acide bromhydrique aqueux sur l'alcool correspondant. Il bout à 123-124° sous 12 mm. C'est un liquide limpide très légèrement coloré.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,2750; NO^3Ag $n/10$, employé, 11cm3,9. — Trouvé : Br 0/0, 34,90. — Calculé pour $C^{11}H^{14}Br$: Br 0/0, 35,23.

Action de l'eau et action des rayons ultra-violets.

Les éthers bromhydriques du phényl-2-propanol-1, du phényl-2-butanol-1, du méthyl-3-phényl-2-butanol-1, agités pendant un temps variant de 5 minutes à 15 minutes en présence d'eau ou d'une solution déci-normale d'azotate d'argent, se montrent très stables, on n'observe pas de dissociation sensible; exposés à l'action des rayons ultra-violets fournis par une lampe à vapeur de mercure et à une distance de 20 centimètres, nous n'avons pas observé de transposition intramoléculaire analogue à celle que Mme Ramart et M. Salmon Legagneur (8) ont signalé dans le cas du bromure d'isobutyle.

Préparation du bromure de γ-phénylpropyle (Phényl-3-bromo-1-propane). — Ce bromure déjà signalé par M. Grignard (9) a été préparé très facilement et avec un rendement de 85 0/0 en faisant réagir 1 molécule 1/10 de Br^3P sur trois molécules d'alcool ainsi que l'indique Rupe et Burgin (10). Il distille à 120-122° sous 16 mm.

Action du tribromure de phosphore sur l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1. — Si l'on fait réagir une molécule de Br^3P sur trois molécules de diéthylphényléthanol à froid (le ballon contenant l'alcool est plongé dans un mélange glace et sel), on obtient, presque exclusivement, un carbure distillant à 110-115° sous 12 mm. L'alcool est déshydraté et ne donne pas pratiquement l'éther bromhydrique correspondant.

(8) Mme Ramart et Salmon-Legagneur, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 30.
(9) Grignard, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1049 et *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **31**, p. 419.
(10) Rupe et Burgin, *Ber.*, 1910, t. **43**, p. 177.

Action de l'acide bromhydrique aqueux sur le phényl-2-benzyl-2-butanol-1. — Le phényl-2-benzyl-2-butanol-1 se déshydrate presque entièrement, il se forme un carbure éthylénique bouillant à 180° sous 15 mm.

Action de l'acide bromhydrique aqueux sur l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 ou diéthylphényléthanol.

L'acide bromhydrique aqueux à 48 0/0 réagissant sur l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 provoque la formation : 1° d'un carbure éthylénique dont la constitution sera établie un peu plus loin, par oxydation chromique en milieu acétique; 2° de l'éthyl-2-phényl-2-bromo-1-butane.

60 gr. d'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 et 500 gr. d'acide bromhydrique sont chauffés au B.-M. bouillant pendant 3 heures. Après refroidissement le mélange est additionné d'eau et soigneusement épuisé à l'éther. La solution éthérée est lavée d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide sulfurique à 50 0/0 pour éliminer le diéthylphényléthanol non attaqué, ensuite avec de la lessive de soude étendue et enfin de nouveau à l'eau ; elle est séchée sur le carbonate de sodium. Après avoir évaporé l'éther, le produit est fractionné, sous pression réduite on obtient :

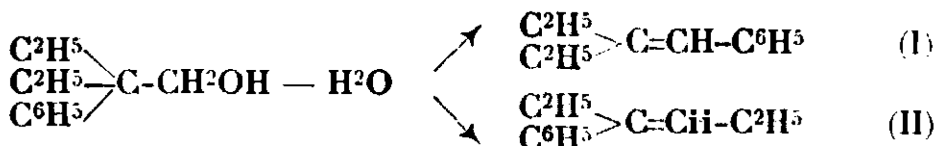
a) Une première fraction bouillant à 114-118° sous 12 mm.; c'est un liquide mobile ayant l'odeur d'un carbure éthylénique et qui décolore le brome en solution chloroformique. On peut penser qu'il se forme d'abord le bromure, mais celui-ci instable dans les conditions de l'expérience perdrait BrH pour donner le carbure éthylénique.

b) Une deuxième fraction bouillant à 128-130° sous 12 mm. qui est l'éthyl-2-phényl-2-bromo-1-butane $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C\text{-}CH^2Br$. Ce composé se forme avec un rendement atteignant à peine 20 0/0. L'alcool est donc en grande partie déshydraté.

Dosage de Br. — Subst., $0^{gr},2230$; NO^3Ag *n*/10, employé, $9^{cm^3},2$. — Calculé pour $C^{12}H^{17}Br$: Br 0/0, 33,19. — Trouvé : Br 0/0, 33,0.

Etude du carbure.

On peut envisager comme produits de déshydratation de l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 la formation, soit du phényl-1-éthyl-2-butène-1, soit du phényl-3-hexène-3, soit un mélange des deux carbures isomères :





La constitution du carbure formé a été établie par oxydation chromique. L'oxydation doit donner de l'acide benzoïque et de la diéthylcétone si l'alcool se déshydrate en donnant le phényl-1-

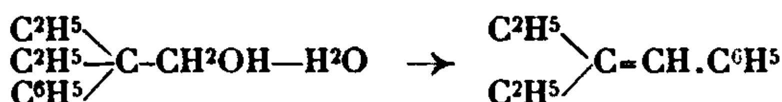
éthyl-2-butène-1 (carbure I) ou bien de l'acide propionique et de la propiophénone si le produit de la déshydratation contient du phényl-3-hexène-3 (carbure II).

Le carbure est oxydé par l'anhydride chromique en milieu acétique (3 atomes d'oxygène par molécule de carbure). Le carbure dissous dans l'acide acétique est placé dans un ballon, on y introduit par petites portions, une solution aqueuse saturée de CrO^3 additionné d'acide acétique. A chaque addition de solution chromique, on refroidit le ballon de façon à maintenir la température vers 60°. Un court chauffage au B.-M. termine l'oxydation; la solution est à ce moment franchement verte. On distille environ 20 à 30 cm^3 de la solution acétique pour extraire les cétones volatiles ayant pu se former. Le distillat est épuisé à l'éther et agité avec de la soude étendue pour neutraliser l'acide acétique. La solution éthérée fournit de la diéthylcétone bouillant à 104-106°, caractérisée par sa semicarbazone (F. 137°), identifiée avec celle de la diéthylcétone de synthèse.

La partie non distillée est étendue d'eau et épuisée à l'éther; la solution éthérée est lavée avec de la soude étendue puis avec de l'eau.

La solution alcaline, traitée par de l'acide chlorhydrique, donne de l'acide benzoïque soluble dans l'eau chaude et fondant à 121°. De la solution éthérée neutre, on extrait un très faible résidu qui, traité par le chlorhydrate de semicarbazide, ne donne pas de semicarbazone, et qui est probablement formé par un peu de carbure non oxydé.

La formation de diéthylcétone et d'acide benzoïque montre que le carbure issu de l'action de l'acide bromhydrique aqueux sur le phényl-2-éthyl-2-butanol-1 est le phényl-1-éthyl-2-butène-1 :



$$(C^2H^5)(C^2H^5)(C^6H^5)C\text{-}CH^2OH - H^2O \rightarrow (C^2H^5)(C^2H^5)C{=}CH.C^6H^5$$

Cette équation représente la presque totalité de la réaction; si le carbure phényl-3-hexène-3 se forme, il s'en fait si peu qu'il ne nous a pas été possible de la mettre en évidence. Il y a donc eu migration phénylique ainsi que l'avaient déjà observé Mme Ramart et M. Blondeau (11), en déshydratant cet alcool par la chaleur, en présence d'agglomérés de terres d'infusoires et de liège calciné.

II. — Action de l'amidure de sodium sur quelques éthers bromhydriques précédemment décrits.

Action de l'amidure de sodium sur le phényl-2-bromo-1-propane.

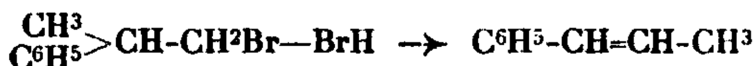
20 gr. d'éther bromhydrique ont été ajoutés dans du xylène contenant en suspension 4gr,9 d'amidure de sodium finement pulvérisé. Le mélange a été maintenu pendant 5 heures à l'ébullition et agité

(11) Mme Ramart et M. Blondeau, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1320.

de temps en temps. On observe la formation d'un précipité blanc de bromure de sodium, et un dégagement d'ammoniac. L'opération terminée, le produit est versé dans de l'eau avec précaution (nous avons mis un léger excès d'amidure), la solution xylénique est décantée, séchée, fractionnée. Le xylène distille d'abord, puis le carbure; nous avons fait un premier fractionnement 150-175°. Cette fraction redistillée avec soin ne donne que quelques gouttes de carbure bouillant entre 160-165°. Le liquide distille en majeure partie vers 168-170° et, traité par le brome en solution chloroformique, il donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 60°.

Or le phényl-2-propène-1 bout à 160-161° et fournit un dérivé dibromé liquide; le phényl-1-propène-1 bout à 170-171° et donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 60°. Nous avons fait la synthèse de ces carbures et de leur dibromure (12).

Le point d'ébullition et l'action du brome sur le carbure provenant de l'action de NH^2Na sur le phényl-2-bromo-1-propane nous permettent de conclure qu'il se forme presque exclusivement le phényl-1-propène-1 :



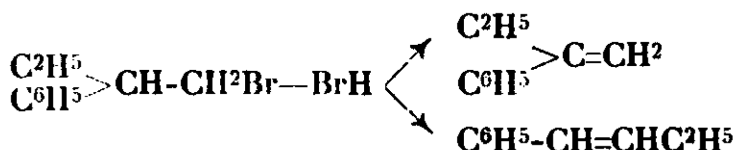
$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2Br\text{—}BrH \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$$

à côté d'une très faible proportion de $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH^2$.

Action de l'amidure de sodium sur le phényl-2-bromo-1-butane.

21 gr. de phényl-2-bromo-1-butane sont chauffés au bain de sable pendant 6 heures dans du xylène contenant en suspension $4^{gr},3$ d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après le traitement habituel on fractionne soigneusement le résidu, la majeure partie du produit bout à 187-192°, il ne distille que quelques gouttes entre 176-185°. La fraction entre 187-192° redistillée sur sodium, bout à 188-190°; traitée par le brome en solution chloroformique, elle donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 70°.

Or le phényl-2-bromo-1-butane en perdant une molécule de BrH peut donner deux carbures isomères ou un mélange des deux.



$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2Br\text{—}BrH \begin{cases} \nearrow \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}CH^2 \\ \searrow C^6H^5\text{-}CH{=}CHC^2H^5 \end{cases}$$

Le phényl-1-butène-1 bout à 180-189° et donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 70°.

Donc par l'action de l'amidure de sodium, le phényl-2-bromo-1-butane perd une molécule de BrH et donne en quantité prépondérante le phényl-1-butène-1 à côté d'une faible quantité de phényl-2-butène-2.

(12) Mme Ramart et Mlle Amagat, *Ann. de Chim.*, 1929 (10), t. **8**, p. 303.

Action de NH^2Na sur le méthyl-3-phényl-2-bromo-1-butane.

L'action de l'amidure de sodium sur le méthyl-3-phényl-2-bromo-1-butane se manifeste, d'une façon analogue à celles que nous avons observé dans le cas des homologues inférieurs. Il se forme presque uniquement le méthyl-3-phényl-1-butène-1 :



$$\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH.CH(C^6H^5){-}CH^2Br - BrH \longrightarrow \frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH{=}CH{-}C^6H^5$$

ayant le même point d'ébullition que le carbure synthétique déjà décrit et donnant comme ce dernier un dibromure cristallisé fondant à 122°.

Action de l'amidure de sodium sur le bromo-1-phényl-3-propane.

a) En milieu xylénique : ce bromure résiste à l'action de l'amidure de sodium.

b) Au sein du diphénylméthane, choisi par suite de son poids d'ébullition sensiblement plus élevé que celui du xylène, ce bromure perd son halogène et l'on obtient non plus le carbure résultant de la perte d'une molécule d'acide bromhydrique, mais un corps cristallisé fondant mal, qui contient de l'azote et que nous pensons être un mélange d'amine secondaire et d'amine tertiaire, riche en amine tertiaire ainsi que le montre le dosage d'halogène fait sur le bromhydrate.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,1900 NO^3Ag *n*/10, employé : 3,0. — Trouvé : Br 0/0, 9,7. — Calculé pour $C^{27}H^{34}NBr$: 9,4. — Calculé pour $C^{18}H^{24}BrN$: 12,2.

Ce résultat est assez curieux. Tandis que l'amidure de sodium enlève aux α-alcoyl-α-phényléthanols une molécule de BrH et donne un carbure éthylénique, ce même réactif transforme, ici en amine, le bromure à chaîne normale. Il est vraisemblable que sous l'influence de NH^2Na il se forme l'amine primaire qui réagit sur une deuxième, puis sur une troisième molécule de bromure et l'on obtient finalement un mélange d'amine secondaire et d'amine tertiaire.

Si l'on remplace l'amidure de sodium par la pyridine ou la quinoléine, on n'obtient pas, non plus, le carbure éthylénique. Le bromure de phénylpropyle chauffé à reflux, au bain de sable en présence de pyridine fraîchement distillée, ou de quinoléine, se résinifie entièrement.

Conclusions. — Les éthers bromhydriques des α.α-alcoylphényléthanols se forment avec un rendement assez satisfaisant par l'action de l'acide bromhydrique aqueux ; traités par l'amidure de sodium en milieu xylénique, ils donnent, presque exclusivement des carbures éthyléniques résultant d'une transposition intramoléculaire du radical phényle ou du radical alcoyle sans que l'on puisse déterminer lequel des deux émigre :



$$\frac{C^6H^5}{R}{>}CH{-}CH^2Br - BrH \longrightarrow C^6H^5{-}CH{=}CH{-}R$$

Le bromo-1-phényl-3-propane soumis à l'action de l'amidure de sodium donne un mélange d'amines.

Les éthers bromhydriques des alcools trisubstitués en α tels que le phényl-2-éthyl-2-butanol-1 et le phényl-2-benzyl-2-butanol-1 sont déshydratés en grande partie par l'acide bromhydrique aqueux, et presque totalement par le tribromure de phosphore. Dans le cas du phényl-2-éthyl-2-butanol-1 ou diéthylphényléthanol, le carbure qui en résulte a la même constitution que celui qui provient de la déshydratation de ce même alcool par la chaleur en présence d'agglomérés de terres d'infusoires.

N° 114. — Recherches sur la teneur des plantes et, notamment des plantes alimentaires, en aluminium; par **M. Gabriel BERTRAND** et **Mme Georgette LÉVY.**

(11.8.1931.)

Si l'on admet que les plantes peuvent absorber à peu près indifféremment toutes les substances présentes dans les milieux où elles vivent, on doit trouver dans leurs cendres, non seulement de notables quantités de soufre et de phosphore, de sodium et de potassium, de calcium et de magnésium, mais aussi de silicium, de fer et d'aluminium. La recherche et le dosage de ce dernier métal dans les cendres végétales ont donné lieu, depuis plus d'un siècle, à de très nombreuses publications. Malgré quelques données certaines, on ne peut pas dire, cependant, que l'on puisse se contenter des résultats obtenus, surtout au point de vue quantitatif. Tout d'abord, dans la plupart des cas, les précautions pour éliminer complètement les poussières argileuses qui pouvaient souiller les échantillons analysés n'ont pas été prises, ou, du moins, il n'a pas été fait mention de cette particularité importante. Ensuite, la détermination exacte de l'aluminium en présence des autres éléments de la plante est une opération difficile et, manifestement, le plus grand nombre de ceux qui l'ont tentée se sont servis de méthodes insuffisamment précises (1).

Il n'est donc pas surprenant que, dans le but d'élucider certains problèmes biologiques et, en particulier, d'hygiène alimentaire, on ait repris, dans ces dernières années, l'étude de la détermination qualitative et quantitative de l'aluminium dans les plantes. On n'est pas encore arrivé, cependant, même sur le premier de ces objectifs, à une entente générale. Ainsi, Mac Collum, Rask et Becker, d'une part (2), Kahlenberg et Closs, d'autre part (3), ont employé la méthode spectrographique pour atteindre une grande sensibilité et éviter, en même temps, les causes d'erreur dues aux impuretés des réactifs ou aux poussières du laboratoire. Les premiers sont arrivés à la conclusion que l'« aluminium n'est pas un constituant de la matière végétale » tandis que les derniers prétendent avoir trouvé l'aluminium dans tous les échantillons qu'ils ont examinés et tiennent la conclusion de leurs prédécesseurs comme reposant sur une erreur. Mac Collum, Rask et Becker ont répondu depuis

que Kahlenberg et Closs avaient pris des raies du calcium pour les deux raies ultimes de l'aluminium (4).

Il nous a paru, dans ces conditions, que de nouvelles recherches, entreprises à l'aide d'une méthode d'analyse quantitative appropriée, pourraient encore avoir un assez grand intérêt, principalement si on les faisait porter sur des plantes ou parties de plantes alimentaires au sujet desquelles on n'a que des données tout à fait insuffisantes.

Nous avons choisi une méthode d'analyse chimique pondérale, permettant de doser l'aluminium en présence des autres éléments contenus dans les cendres, en particulier du silicium, du phosphore, du titane, du fer, du zinc, du calcium et du magnésium. Cette méthode est d'une exécution un peu longue et oblige à opérer sur une quantité de matière assez élevée, mais elle fournit des résultats plus sûrs et plus utiles que ceux dus aux métodes colorimétriques ou spectrographiques antérieurement employées.

Cette détermination est effectuée sur un échantillon contenant de 25 à 50 grammes de matières sèches, quelquefois même davantage, jusqu'à une centaine de grammes, selon la teneur probable ou approximativement connue en aluminium.

L'échantillon est d'abord débarrassé avec grand soin des particules de terre et des poussières adhérentes, ainsi qu'il a déjà été décrit plusieurs fois par l'un de nous dans des circonstances analogues (5), puis séché et incinéré. L'incinération étant faite en deux temps, au plus à la température du rouge sombre, tout l'aluminium passe facilement en dissolution quand on traite les cendres (partie soluble et partie insoluble dans l'eau réunies) par l'acide chlorhydrique (6). Après séparation de la silice, on additionne la liqueur acide d'un centimètre cube de solution de phosphate d'ammonium ($PO^4H^2NH^4$) à 50 0/0, et de 20 centimètres cubes de solution de chlorure ($ClNH^4$) au cinquième. A ce moment, le volume total de la liqueur est voisin de 150 centimètres cubes. On ajoute peu à peu de l'ammoniaque, en refroidissant, jusqu'à légère alcalinité, ce qui donne un précipité volumineux, formé surtout de phosphates de fer, d'aluminium et de calcium. Le mélange étant refroidi c'est-à-dire, ramené à la température de 10 à 20°, on y verse, goutte à goutte, en agitant continuellement, de l'acide acétique concentré, jusqu'au moment où l'on voit le précipité disparaître rapidement presque en entier et qu'une ou deux gouttes d'acide acétique en plus ne diminuent pas nettement le trouble dû, presque exclusivement, cette fois, au mélange de phosphates de fer et d'aluminium (7). On centrifuge, on décante le liquide limpide et, après un seul lavage avec un peu d'eau additionnée de quelques gouttes d'acétate d'ammonium et d'une goutte d'acide acétique, on redissout le précipité dans 20 cm³ d'acide chlorhydrique chauds au dixième. La solution jaune, transvasée dans un matras est additionnée, centimètre cube par centimètre cube, de solution concentrée de bisulfite d'ammonium (obtenue en saturant de l'ammoniaque par SO^2); la décoloration est presque instantanée. Lorsque le liquide est devenu incolore comme de l'eau, on y ajoute un ou deux décigrammes de

phosphate d'ammonium et 10 cm³ de solution d'acétate d'ammonium à 50 0/0 : il se produit un louche dû à la précipitation du phosphate d'aluminium. Si ce louche n'apparaît pas, on ajoute encore un peu d'acétate (7). On fait bouillir, on filtre à chaud et on lave avec de l'eau bouillante contenant un peu d'acétate d'ammonium et quelques gouttes de bisulfite d'ammonium. Pour enlever les dernières traces de fer, il est quelquefois utile de redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique au dixième, d'ajouter un peu de bisulfite et de précipiter à nouveau par le phosphate et l'acétate d'ammonium. Recueilli et lavé, en finissant avec de l'eau pure, le précipité et le filtre sont essorés sur du papier buvard, séchés et calcinés à poids constant. Une demi-heure au rouge vif suffit d'ordinaire. Le résidu est blanc pur et ne contient, en plus du phosphate d'aluminium, que des traces d'acides titanique généralement négligeables (8). Le poids du phosphate, diminué de celui des cendres du filtre et multiplié par 0,221, donne l'aluminium contenu dans l'échantillon analysé.

La méthode fournit des résultats très satisfaisants. Les expériences de contrôle montrent qu'en opérant avec de l'alun ammoniacal purifié au laboratoire, on obtient, sur des quantités de métal variant de quelques milligrammes à quelques centigrammes, de 96 à 98 pour 100 de l'aluminium mis en dissolution. Cette différence en moins, voisine de 3 pour cent, est due surtout à un commencement d'hydrolyse du phosphate d'aluminium, qui devient d'autant plus basique qu'il est lavé davantage.

En opérant sur un mélange complexe, contenant :

Alun ferrico-ammonique...............	0gr,190	soit 0gr,0220 de Fe
Sulfate de zinc cristallisé.............	0,144	soit 0,0326 de Zn
Cl^2Ca fondu	0,300	
Sulfate de magnésium cristallisé	0,200	
Silicate de Na sirupeux à 23 0/0 de SiO^2.	1/2 cm³	
Ti (en solution à 0mgr,1 par cm³........	3 cm³	

et sur le même mélange auquel était ajouté :

Alun ammoniacal.................... 0gr,1715 soit 0gr,01025 d'Al

il a été trouvé, dans le premier cas : 0gr,0052 de précipité provenant du titane introduit et de l'Al contenus dans les sels, principalement dans le silicate de sodium (9), et, dans le second cas : 0gr,495 de précipité. Soit en plus 0gr,0443 correspondant à 0gr,00979 d'aluminium au lieu de 0gr,01025, c'est-à-dire 95,5 0/0 du métal ajouté sous forme d'alun ammoniacal.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les chiffres obtenus d'après les poids de précipités recueillis, sans aucune correction.

De plus d'une centaine d'analyses, effectuées par cette méthode, il nous semble possible de tirer les conclusions suivantes :

	Aluminium en milligr. par kilogr.		
	matière fraîche	matière sèche	cendres
Champignon de couche (*Agar. camp.* L.) entier.		0	
Fougère femelle (*Athyr. fel.-fem.* Roth) frondes.	67,3	177	2210
Sapin (*Abies pectin.* D. C.) feuilles	1,6	6	660
Pin sylvestre (*Pinus silv.* L.) feuilles	25,3	65	2365
Thuya (Thuya orient.? L.) rameaux feuilles	44,4	127,8	2055
Avoine (*Avena sat.* L.) graines entières	4,4	5,2	160
Froment (*Tritic. sat.* Lamk.) gr. entières	3,45	4	220
— — — farine I	0,83	0,95	380
— — — — II	1,7	1,9	—
— — — — III	1,1	1,2	—
— — — gros son	10,8	12,7	145
— — — fin son	8,9	10,2	155
— — — fin remoulage	11,1	12,8	285
— — — gros —	4,5	5,1	—
— — — germe	126	143	—
Maïs (*Zea mays* L.) graines entières	0,45	0,5	85
Orge (*Hord. vulg.* L.) graines entières	6	6,7	260
— — — malt	4.8	5,6	175
Riz (*Oriza sat.* L.) graines polies	1,2	1,4	700
Seigle (*Secal. cer.* L.) graines entières	4,8	5,6	255
Sorgho (*Sorg. vulg.* Pers.) graines entières	—	18,7	625
Carex (*Spec.* ?) feuilles	12,8	32	445
Iris (*Iris germ.* L.) feuilles	10,65	85,2	710
Aloès (*Aloe vulg.*) feuilles	8,3	112	800
Ail (*All. sat.* L.) bulbes	13,9	36	2060
Asperge (*Asp. off.* L.) turions	7,1	120	1605
Oignon (*All. cepa* L.) bulbes	9,2	92,7	15,450
Poireau (*All. porr.* L.) plante entière	15,5	201	1220
Banane (*Musa parad.* L.) partie comestible	0,3	1,4	30
— — —) écorce du fruit	1,5	16,1	80
Platane (*Platan vulg.* Spach.) feuilles	14,2	60,2	440
Saule pleureur (*Sal. babylon.* L.) feuilles	56,4	222	2115
Noisetier (*Coryl avell.* L.) feuilles	46,5	147,8	1240
— — — rameaux	9,2	18,5	—
Noyer (*Jugl. reg.* L.) amandes	—	2	—
— — — coques	—	20	2250
Houblon (*Humul. lupul.* L.) inflorescences	8,4	30,8	265
Oseille (*Rum. acetosa* L.) feuilles	6,7	121	750
Rhubarbe (*Rheum Hyb.* Moench) limbes	12,1	166	1085

	Aluminium en milligr. par kilogr.		
	matière fraîche	matière sèche	cendres
Rhubarbe (*Rheum Hyb.* Moencb) pétioles	1,6	32	160
Betterave fourragère (*Beta valg.* L.) partie souterraine..............................	1,1	6	85
Epinard (*Spinac. oler.* L.) feuill. éch. n° 1	6,7	104	440
— — — — — n° 2	6,9	91	—
Crosne (*Stac. tub.* Naud.) tubercules.........	13,5	73,7	945
Menthe (*Mentha arv.* L.) pl. entière fleurie....	67,6	328	2780
Pomme de terre (*Solan tub.* L.) :			
jeune (juin), partie aérienne..............	12,4	165	880
— — , racines non tubérisées (10)..	78,7	1100	5820
plus âgée (juillet) partie aérienne	23,5	240	1115
— — racines................	20,3	208	1280
— — tubercules............	15,9	76	1316
Laurier-rose (*Nerium. oleand.* L.) feuilles	35,3	100	1100
Lilas (*Syring. vulg.* L.) feuilles..............	18,5	74	550
Tomate (*Lycop. esc.* Dun.) fruits entiers......	1,1	22,4	230
Chicorée scarole (*Cich. end.* W.) part. aér. verte.	1,1	22,5	150
Chicorée endive — — part. aér. étiol..	3,5	51	510
Barbe de capucin — — feuilles étiol...	0,7	10	105
Laitue pommée (*Lact. sat.* L.) feuilles vertes.	14,3	260	1355
— — — — intér...	5,4	100	410
— — — racines........	35,6	140	3335
Pissenlit sauvage (*Tarax. off.* Wigg.) feuilles vertes..................................	15,6	135	720
Pissenlit sauvage (*Tarax. off.* Wigg.) racines.	21,8	120	2265
— cultivé — — feuilles étiolées	0,4	7,4	70
Salsifis (*Trag. porr.* L.) racines.............	10,4	56	850
Topinambour (*Heliant. tub.* L.) tubercules ...	5,9	24,6	670
Mâche (*Valerian. olit.* Poil.) partie aérienne..	19,5	96	1310
Café (*Coff. arab.* L.) graines................	41,2	46,2	125
Carotte (*Dauc. car.* L.) tr. jeune, part. aérienne.	7,7	87	465
— — — — — souterr..	3,2	30	305
— — — âgée, part. aérienne...	5,9	85	585
— — — — — souterraine.	3,8	22	305
Cerfeuil (*Anthr. ceref.* Hoffm.) feuilles........	31	134,6	1395
Saxifrage (*Saxif. crassif.* L.) feuilles.........	8,6	55,9	560
Ficoïde (*Mesembryant. edule.* L.) feuilles.....	53	74,5	480
Opuntia (*Opunt. toment.* Salm.-Dyck.) feuilles.	1,6	24,9	675

	Aluminium en milligr. par kilogr.		
	matière fraiche	matière sèche	cendres
Sedum (*Sed. dendroid.* D. C.) feuilles	4,9	35,9	110
Groseiller à grappes (*Ribes rub.* L.) fruits entiers rouges	1,6	15	155
Groseiller à grappes (*Ribes rub.* L.) fruits entiers blancs	3,8	28	400
Myrthe (*Myrtus comm.* L.) feuilles	71,9	112,2	1650
Abricot (*Armen vulg.* Lamk.) mésoc. charnu.	8	60	705
Fraise grosse (*Frag. vesc.* L.) récept. et akènes.	11,5	158	2920
Cerise (*Ceras. vulg.* Mill.) mésoc. charnu	9,3	70	2590
Pêche (*Pers. vulg.* Mill.) mésoc. charnu	5	64	2000
Pomme (*Malus comm.* Poir.) fruit entier	1,5	12,7	395
Arachide (*Arachid. hyp.* L.) graines entières	—	2,9	60
— — — coques	—	79	6075
Haricot (*Phas. vulg.* L.) partie souterraine	39,2	164	
— — — — aérienne	28,4	117	
— — — fruits jeunes	0,8	8	105
Haricot, variété Soissons, graines entières	2,8	3,4	80
— — flageolet vert, gr. entières	1,1	1,3	30
Lentille (*Erv. lens.* L.) graines eutières	0,9	1	40
Pois (*Pisum sat.* L.) graines entières	0,2	1	20
Soja (*Soja hisp.* Moench) graines entières	—	2,9	60
Trèfle (*Trif. prat.* L.) partie aérienne	6,8	28	335
Vesce (*Vic. sat.* L.) graines entières	1,7	2	90
Marronnier (*Aescul. hippoc.* L.) feuilles	49,2	153,7	1850
— — — gr. entières	1,0	2	90
Raisin blanc (*Vitis vinif.* L.) graines entières.	1,8	10,2	380
Vigne vierge	24,0	103,2	560
Thé (*Thea chinens.* Sims) feuilles	—	465	8775
Tilleul (*Tilia parvif.* Ehrb.) feuilles	54,1	184	1270
— — — bois	23,3	35,9	470
Pistache (*Pistac. tereb.* L.) feuilles	46,1	82,2	710
Orange (*Citr. aur.* Risso) écorce du fruit	1,0	4,3	135
— — — tranches du fruit	0,6	5,6	176
Mandarine (*Citr. aur.* Risso) écorce du fruit	0,5	2	40
— — — tranches du fruit.	0,8	6,6	255
Chou pommé (*Brass. oler. capit.* D. C.) feuilles vertes	22,7	232	1840
Chou pommé (*Brass. oler. capit.* D. C.) feuilles intérieures	0,7	8	

	Aluminium en milligr. par kilogr.		
	matière fraîche	matière sèche	cendres
Choux de Bruxelles entiers	2,6	22,4	
Colza (*Brass. rapa camp.* L.) graines	4,5	5	85
— récolté en mai, partie aérienne	4,5	50	290
— — — — souterraine	22,0	140	1970
— — en juin, — aérienne	3,9	40	265
— — — — souterraine	20,8	90	2170
Cresson (*Nast. off.* R. Br.) plante entière	17,1	95	520
Navet *Brass. nap. esc.* D. C.) :			
— très jeune, récolté en mai, part. aérienne.	29,1	320	1670
— — — — — souterr.	2,0	37	350
— plus gros, récolté fin mai, part. souterr.	5	50	270
— gros, récolté en décembre, — — .	7,7	90	1035
Radis rose (*Raphan. sat.* L.) :			
petits, récoltés en mars, part. aérienne	26,3	280	1325
— — — — souterraine.	8,0	210	1555
plus gros, récoltés en avril, part. aérienne.	15,7	157	810
— — — — souterr.	23,3	440	3235
Nénuphar jaune (*Nuphar lut.* Sibth. et Sm) feuilles entières	14,7	160	12310

L'aluminium existe chez toutes les plantes phanérogames. On l'y trouve en proportions très différentes selon les espèces : depuis environ une dizaine de milligr. jusqu'à plusieurs décigr. par kilog. de matière sèche.

Cette teneur est influencée par l'âge. Les plantes que nous avons examinées ont présenté, à cet égard, des variations importantes. Elles se sont d'abord enrichies très rapidement par rapport à la graine, puis cet enrichissement s'est modéré, de sorte que, dans certains cas, la teneur en aluminium a passé par un maximum au cours de la première période du développement.

Les *racines comestibles*, dans lesquelles la culture a développé considérablement le tissu parenchymateux, renferment ordinairement beaucoup moins d'Al que les racines ordinaires. Par exemple : betterave fourragère 6 mg. (chiffre rapporté, comme tous les autres, au kilog. de matière sèche), carotte jeune 30 mg., carotte âgée 22 mg., radis rose (mars) 210 mg., radis rose (avril) 440 mg., navet (mai) 37 mg., navet (décembre) 90 mg., salsifis 56 mg., et, d'autre part : racines de colza (mai) 140 mg. (juin) 90 mg., de pissenlit sauvage 120 mg., de haricot 164 mg., de laitue 440 mg., de pomme de terre (juin) non tubérisée 100 mg., tubérisée mais sans les tubercules (juillet) 208 mg.

Les *tubercules* et les *bulbes* ont des teneurs en Al de l'ordre de grandeur des racines comestibles : topinambour 24^{mg},6, crosne 73^{mg},7, pomme de terre 76 mg., ail 36 mg., oignon 93 mg.

Il en est approximativement de même de la plupart des *fruits charnus* ou *succulents* : pomme 13 mg., groseille rouge 15 mg., groseille blanche 28 mg., tomate 23 mg., abricot 60 mg., pêche 64 mg., cerise 70 mg. Cependant l'orange et la mandarine sont plus pauvres : 6 à 7 mg. La banane est très pauvre dans sa partie comestible : 1^{mg},4, avec 16^{mg},1 dans son écorce. Par contre le réceptable fructifère qui constitue la fraise est relativement riche : 158 mg.

Les graines sont, d'une manière générale, très pauvres en aluminium : maïs 0^{mg},2, haricot, flageolet, lentille, pois 1 mg., riz blanc 1^{mg},4, noix, vesce 2 mg., soja, haricot de Soissons 3 mg., froment 4 mg., malt, chou 5 mg., avoine 5^{mg},2, seigle 5^{mg},6, orge 6^{mg},7, vigne 10 mg. Dans le cas de l'arachide, nous n'avons même pas pu recueillir une quantité pondérable de phosphate d'aluminium à la fin du dosage. en opérant sur 100 gr. de graines, alors qu'il y avait 79 mg. de métal dans les valves de la gousse. Inversement, le café s'est montré exceptionnellement riche avec une teneur de 46^{mg},2. Dans le froment, le métal est surtout contenu dans le germe (14^{mg},3) et les téguments (gros son 12^{mg},4); la farine n'en renferme pour ainsi dire pas (farine première 0^{mg},1) (11).

Les *feuilles*, enfin, sont les organes végétaux dans lesquels on rencontre, ordinairement, les proportions les plus élevées d'aluminium. S'il n'y en a dans celles de platane que 60 mg., de pin sylvestre que 65, de lilas que 74 et de l'iris que 85, il y a, par exemple, dans les feuilles de mâche 96 mg. d'aluminium, d'épinard 96 à 104, de haricot 117, d'oseille 121, de rhubarbe 166, de radis 157 à 280, de thé de Ceylan 465.

Comme il a été reconnu déjà au sujet du fer (12), du zinc (13) et du titane (14), il y a une certaine proportionnalité dans les feuilles, entre la teneur en chlorophylle et la teneur en métal : les feuilles vertes sont riches en aluminium, les feuilles étiolées n'en renferment presque pas. Nous avons trouvé, par exemple : dans le chou pommé, feuilles extérieures vertes 232 mg., feuilles intérieures blanches 8 mg.; dans la laitue pommée, feuilles extérieures vertes 260 mg., feuilles du cœur 100 mg.; dans l'endive et la barbe de capucin, respectivement 51 et 10 mg.; dans le pissenlit sauvage à feuilles vertes 135 mg., dans la même espèce à feuilles étiolées par la culture 7^{mg},4.

Cette particularité est favorable à l'hypothèse d'une intervention de l'aluminium dans les phénomènes nutritifs de la plante et peut-être explique-t-elle, du moins en partie, les résultats positifs obtenus, depuis une vingtaine d'années, par l'emploi du sulfate d'aluminium comme engrais catalytique (15).

Bibliographie.

(1) J. Stoklasa a publié de nombreuses déterminations d'aluminium dans les plantes, mais sans donner de détail sur la méthode utilisée (*Bioch. Zeit.*, 1918, t. **88**, p. 297). La seule indication que :

« la teneur en oxyde d'aluminium et en oxyde de fer fut dosée dans les cendres, à côté de l'acide phosphorique » (p. 297), laisse supposer que l'aluminium a été obtenu par différence à partir du phosphate mixte alumino-ferrique.

(2) Mac Collum, Rask et Becker (*J. of biochem. Chem.*, 1928, t. **77**, p. 753).

(3) Kahlenberg et Closs (*J. of biochem. Chem.*, 1929, t. **83**, p. 261).

(4) Mac Collum, Rask et Becker (même publication 1930, t. **85**, p. 779).

(5) La dernière fois, pour la recherche du titane : Gab. Bertrand et Mme Voronca-Spirt (*Bull. Soc. chim.*, 1929, (4), t. **45**, p. 1044 et 1930, t. **48**, p. 102).

(6) L'alumine rendue insoluble ou difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique par un chauffage trop énergique devrait être reprise par une fusion au bisulfate de potassium.

(7) Lorsqu'il y a seulement quelques milligrammes d'aluminiun, le précipité est à peine visible; on le retrouve cependant en poursuivant l'opération jusqu'à la pesée finale.

(8) Nous avons plusieurs fois évalué ces traces, après fusion au bisulfate, selon la technique décrite dans : Gab. Bertrand et Mme Voronca-Spirt (*Bull. Soc. chim.*, 1929, (4), t. **45**, p. 1044).

(9) Un dosage du titane dans ce précipité indiquait 0gr,00025, soit 0gr,00041 de TiO^2.

(10) Un gramme de terre du jardin de l'Institut Pasteur d'où provenaient la pomme de terre, ainsi que le pissenlit, le trèfle et le colza, donnait, par un traitement parallèle à celui de la matière sèche végétale, 0gr,00503 d'aluminium.

(11) Etant données les conditions expérimentales, lorsque les chiffres sont très petits, voisins du milligramme par kilog., ils n'ont plus qu'une valeur indicative.

(12) L. Maquenne et R. Cerighelli (*Bull. Soc. chim.*, 1921, (4), t. **39**, p. 899).

(13) Gab. Bertrand et B. Benzon (*C. R.*, 1928, t. **187**, p. 1098 et, avec plus de détails; *Bull. Soc. chim.*, 1929, (4), t. **45**, p. 168).

(14) Gab. Bertrand et Mme Voronca-Spirt (*C. R.*, 1929. t. **188**, p. 1199 et, avec plus de détails; *Bull. Soc. chim.*, 1929 (4), t. **45**, p. 1044).

(15) Gab. Bertrand et H. Agulhon (*C. R.* du VIIIe Cong. int. de Chim. app. tenu à New-York, 1912. t. **15**, p. 37; J. Stoklasa, cité par G. Bertrand (*C. R.*, du VIIIe Congr. intern. Chim. app., 1912, t. **28**, p. 30); A. Sommer (*d'après Chem. Abstr.*, 1927, t. **21**, p. 2917); F. Coville (*d'après Chem. Abstr.*, 1928, t. **22**, p. 132); F. Mc Lean et B. Gilbert (*d'après Chem. Abstr.*, 1028, t. **22**, p. 293 et 1929, t. **23**, p. 865); Y. Yoshii (*d'après Chem. Abstr.*, 1929, t. **23**, p. 409) et A. Guillaume (*Bull. Soc. pharm.*, 1931, t. **37**, p. 168.

N° 115. — Recherches sur les éthers-oxydes éthyliques des α-glycols (1); par D. BARDAN.

(2.9.1931.)

On sait qu'en soumettant l'éthoxyacétate d'éthyle ($C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$) à l'action des dérivés organomagnésiens mixtes, on obtient des éthers-oxydes éthyliques avec une fonction alcoolique tertiaire, répondant à la formule :



$$\frac{R}{R}{>}COH\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5$$

Ces derniers composés sous l'influence de divers déshydratants sont transformés en aldéhydes de forme :



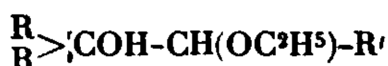
$$\frac{R}{R}{>}CH\text{-}CHO \quad (1)$$

Etant donné le résultat obtenu par M. Sommelet, il nous a paru intéressant de généraliser la question; nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence des organomagnésiens non seulement sur l'éthoxyacétate d'éthyle, mais sur les éthers-sels des acides α-éthoxylés en général, de forme :



$$R'\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$$

Au cours de ces recherches, nous avons obtenu un grand nombre d'éthers-oxydes éthyliques dérivant du α-glycol, répondant à la formule générale :



$$\frac{R}{R}{>}COH\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}R'$$

qui n'était pas encore signalés dans la littérature chimique, ainsi qu'une nouvelle méthode pour la préparation des cétones :



$$\frac{R}{R}{>}CH\text{-}CO\text{-}R'$$

dont la plupart, à notre connaissance, n'ont pas encore été préparées.

Dans ce premier mémoire, nous indiquerons la préparation des éthers-sels des acides α-éthoxylés et celle des éthers oxydes éthyliques des α-glycols. Deux autres mémoires comprendront l'action de divers déshydratants sur ces derniers, et l'étude des cétones dialcoylées issues de cette déshydratation.

A. — *Préparation des éthers-sels des acides α-éthoxylés.*

Ces éthers-sels qui constituent la matière première de nos recherches ont été préparés en partant des acides respectifs conformément au processus suivant :

(1) M. Sommelet, *Ann. Chim. Phys.*, 1906 (8), t. 9, p. 548.

a) $R\text{-}CH^2\text{-}COOH + SOCl^2 = SO^2 + ClH + R\text{-}CH^2\text{-}COCl$

b) $R\text{-}CH^2\text{-}COCl + Br^2 = R\text{-}CHBr\text{-}COCl + BrH$

c) $R\text{-}CHBr\text{-}COCl + C^2H^5OH = R\text{-}CHBr\text{-}COOC^2H^5 + ClH$

d) $R\text{-}CHBr\text{-}COOC^2H^5 + C^2H^5ONa = R\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5 + BrNa$

1° *Préparation du chlorure de propionyle.*

Le chlorure de propionyle a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle (1 mol. 25) sur l'acide propionique (1 mol.). Le mélange est abandonné à lui-même pendant 18 h., il est ensuite chauffé au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On obtient un très bon rendement.

Ce chlorure distille à 79-80° (80° Sestini : 77°,8-78°,3 Brühl). Il a été notamment préparé au moyen du trichlorure de phosphore et de l'acide propionique (2). Cette méthode présente un inconvénient : il faut agir en présence d'un léger excès de trichlorure et comme les points d'ébullition du chlorure de propionyle et du trichlorure de phosphore sont peu éloignés, la purification du produit final est délicate. Cette méthode n'est pratique qu'avec les acides à poids moléculaire élevé.

Chlorure de propionyle α-bromé ($CH^2\text{-}CHBr\text{-}COCl$)

Le chlorure de propionyle est traité par le brome (2 at. + 10 0/0) que l'on verse goutte à goutte en chauffant doucement au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction a été employé tel quel, sans être purifié.

α-Bromo-n-propionate d'éthyle ($CH^3\text{-}CHBr\text{-}COOC^2H^5$)

Sur le chlorure d'acide α-bromé brut, on fait tomber goutte à goutte de l'alcool absolu en excès et on chauffe quelques heures au bain-marie jusqu'à complet dégagement de l'acide chlorhydrique. Le produit distille à 62° sous 24 mm. ($Eb_{36} =$ 70-71° ou bien $Eb_{12-13} =$ 54-55° Walker).

Il a été préparé par Fischer et Flatau (3) à l'aide de l'acide α-bromo-propionique et de l'alcool absolu, en présence d'acide sulfurique concentré.

Walker (4) l'a obtenu à partir du pentabromure de phosphore et du propanoloate d'éthyle (éther-sel de l'acide lactique -1) dans le chloroforme.

α-Ethoxy-n-propionate d'éthyle ($CH^3\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 25 gr. de sodium (1 at. + 10 0/0) dans 250 gr. d'alcool absolu. Après

(2) LINNEMANN, *Ann. Chem.*, 1868, t. 148, p. 256.
(3) FISCHER et FLATAU, *Ann. Chem.*, 1909, t. 385, p. 14.
(4) WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1895, t. 67, p. 921.

refroidissement, on verse goutte à goutte sur l'éthylate 1 mol. de α-bromo-*n*-propionate d'éthyle ; il se forme un dépôt abondant de bromure de sodium. Après avoir ajouté tout l'éther-sel on chauffe au bain-marie 3 à 4 heures. On distille dans le vide l'alcool en excès, et on ajoute de l'eau, en quantité nécessaire pour dissoudre le bromure de sodium ; on épuise à l'éther et on sépare la solution éthérée par décantation. Cette solution est séchée sur le sulfate de sodium sec ; on distille l'éther et le résidu est rectifié dans le vide ($R^t = 65$ 0/0 environ).

L'éthoxypropionate d'éthyle distille à 66-68° sous 27 mm. (Eb. = 155° Schreiner : $Eb_{42} = 73°$ Wohl, Roth).

2° *Préparation du chlorure de butyryle.*

Ce produit a été obtenu avec un rendement théorique par l'action du chlorure de thionyle (150 gr.) sur l'acide butyrique normal (100 gr.) Si on emploie le chlorure de thionyle ou l'agent chlorurant en quantité équimoléculaire on obtient comme produit secondaire l'anhydride d'acide correspondant, ce qui diminue le rendement en chlorure d'acide.

Il distille à 99,5-101° (Eb. = 100-101°,5 Linnemann).

Chlorure de butyryle α-bromé : CH^3-CH^2-CHBr-COCl.

Obtenu avec bon rendement par action du brome (2 at. + 10 0/0) sur le chlorure de butyryle (1 mol.). C'est un liquide lacrymogène, Eb. = 151-153° (150-151° Michael).

Collet (5), l'a préparé à l'aide du trichlorure de phosphore et de l'acide α-bromo-butyrique.

α-Bromo-n-butyrate d'éthyle : CH^3-CH^2-CHBr-$CO^2C^2H^5$.

Cet éther a été préparé par l'action de l'alcool absolu (en excès) sur le chlorure de butyryle α-bromé.

Il distille à 177-179° (177°,5 Michael ; 175-185° Friedel et Machuca).

Ce produit a été obtenu antérieurement par des méthodes un peu différentes qui donnent un rendement moins bon.

α-Ethoxy-n-butyrate d'éthyle : CH^3–CH^2-CH(OC^2H^5)-C^2O C^2H^5.

Obtenu à partir de l'éthylate de sodium et de l'éther α-bromo-*n*-butyrique ($R^t = 65$ 0/0).

Liquide à odeur de fruit, assez mobile. $Eb_{16} = 67$-68° (166-170° Duvillier ; 168°,5 Schreiner).

3° *Préparation du chlorure de l'acide phénylacétique.*

Ce produit a été préparé par l'action du chlorure de thionyle ou du trichlorure de phosphore sur l'acide phénylacétique. Liquide

(5) Collet, *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 1102.
(6) Schott, *D. ch. G.*, 1896 (2), t. **29**, p. 1986.

incolore, qui distille à 108-110° sous 25 mm. ($Eb_{23} = 104\text{-}105°$ Schott (6); $Eb_{17} = 102°,5$ Rupe (7).

Chlorure de l'acide phénylacétique-α-bromé : $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}COCl$.

Obtenu par bromuration directe du chlorure de l'acide phénylacétique. Liquide fortement lacrymogène, qui fut employé tel quel dans l'opération suivante.

α-Bromo-phénylacétate d'éthyle : $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CO^2C^2H^5$.

Préparé par l'action de l'alcool absolu sur le chlorure de l'acide phénylacétique α bromé, liquide peu mobile, qui distille à 144-145° sous 13 mm. ou bien 165-166°,5 sous 30 mm. ($Eb_{10} = 143\text{-}145°$ Alexandre; $Eb_{10-15} = 150\text{-}151°$ Zelinsky-Buchstab ; $Eb_{13} = 150\text{-}152°$ Anschutz).

α-Ethoxy-phénylacétate d'éthyle : $C^6H^5\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$.

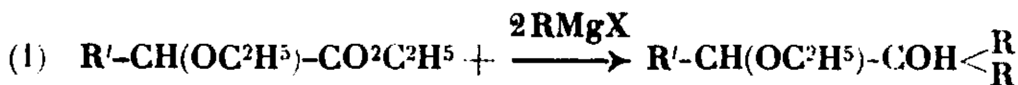
En soumettant l'éther α-bromo-phénylacétate d'éthyle (1 mol.) à l'action de l'éthylate de sodium (1 mol. + 10 0/0) on obtient le produit en proportion de 60 0/0 du rendement théorique.

Liquide incolore, huileux, à odeur assez agréable, qui distille à 155-157° sous 26 mm. (255° Findlay et Turner) (8).

En résumé, en employant les acides propionique, butyrique et phénylacétique, nous avons obtenu leurs éthers éthyliques α-éthoxylés avec d'excellents rendements.

B. — *Synthèse des éthers-oxydes éthyliques des α-glycols.*

Ces composés ont été obtenus par l'action des organomagnésiens sur les éthers-sels des acides α-éthoxylés conformément au processus :



$$(1)\quad R'\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5 + \xrightarrow{2\,RMgX} R'\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}COH{<}^{R}_{R}$$

Ces carbinols se combinent à froid à l'isocyanate de phényle pour donner les phényluréthanes correspondantes, mais généralement avec un très faible rendement. Trois d'entre eux font exception : les dibutyléthoxyéthyl, dibutyléthoxypropyl et dibutyléthoxybenzylcarbinol réagissent au contraire avec facilité sur l'isocyanate de phényle.

1° *Diméthyléthoxyéthylcarbinol* (Méthyl-2, éthoxy-3, butanol-2).



$$^{CH^3}_{CH^3}{>}COH\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CH^3$$

Dans un ballon disposé à reflux et portant un tube à brome, on introduit : 12 gr. (M/2) de magnésium, 120 gr. d'éther anhydre et on

(7) Rupe, *Ann. Chem.*, 1909, t. **369**, p. 330.
(8) Findlay et Turner, *J. Chem. Soc.* 1905, t. **87**, p. 756.

ajoute goutte à goutte 71 gr. (M/2) d'iodure de méthyle. On chauffe au bain-marie à la température de 40° pendant 4 heures. Après refroidissement, on laisse tomber peu à peu 36gr,5 (M/4) d'α-éthoxy propionate d'éthyle (*).

On chauffe de nouveau 4 heures à la même température et la réaction est terminée. Après le refroidissement on décompose le complexe magnésien par de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 en présence de glace.

On sépare par décantation la solution éthérée, on la lave au carbonate de sodium, à l'eau ; on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther. L'éther-sel, qui éventuellement n'a pas réagi, est éliminé par saponification et le résidu est rectifié dans le vide ; 26 gr. de produit (79 0/0 du rendement théorique) distillent à 140-141°.

Analyse. — Subst., 0gr3321 ; CO^2, 0gr,7743; H^2O, 0gr,3654. — Trouvé : C 0/0, 63,58 ; H 0/0, 12,23. — Calculé pour $C^7H^{16}O^2$: C 0/0, 63,63 ; H 0/0, 12,12.

Phényluréthane : $C^{14}H^{21}O^3N$.

On met en contact le carbinol (1 mol. + 10 0/0) et l'isocyanate de phényle (1 mol.) dans un tube que l'on scelle ensuite et que l'on abandonne à lui-même à la température ordinaire.

Après 48 heures de contact, un dépôt cristallin commence à se déposer, lorsque le précipité n'augmente plus après quelques jours, on procède à l'essorage. Une cristallisation dans l'alcool à 95° donne des aiguilles fusibles au bloc Maquenne, à 226°.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0gr,2871 ; N, 14cm3,4 P à 19° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,69. — Calculé pour $C^{14}H^{21}O^3N$: N 0/0, 5,57.

2° *Diéthyléthoxyéthylcarbinol* (Ethyl-3, éthoxy-4, pentanol-3).



$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!>COH-CH(OC^2H^5)-CH^3$$

Ce carbinol a été obtenu comme précédemment avec un rendement de 75 0/0, par l'action de 2 mol. de bromure d'éthylmagnésium sur 1 mol. de α-éthoxy-*n*-propionate d'éthyle.

Il distille à 179-182° ou à 67-70° sous 14 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2814; CO^2, 0,696; H^2O, 0gr,2907. — Trouvé : C 0/0, 67,46 ; H 0/0, 12,90. — Calculé pour $C^9H^{20}O^2$: C 0/0 67,5 ; H 0/0, 12,5.

Phényluréthane : $C^{16}H^{25}O^3N$.

Recristallisation dans l'alcool à 95°, F. 231° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2511 ; N, 11cm3,7 à 23° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,18. — Calculé pour $C^{16}H^{25}O^3N$: N 0/0, 5,01.

(*) Comme la réaction est trop énergique on dissout d'abord l'éther-sel dans l'éther anhydre et cette solution est versée dans la solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium.

3° *Dipropyléthoxyéthylcarbinol* : Propyl-4, éthoxy-5, hexanol-4.



Ce composé a été obtenu par l'action d'une molécule d'éther-sel (α-éthoxy-*n*-propionate d'éthyle) sur 2 mol. de bromure de propylmagnésium. En opérant comme il est indiqué le rendement est de 77 0/0.

Liquide incolore, mobile, à odeur éthérée, qui distille à 69-72° sous 4 mm. ou bien 102-104° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2717 ; CO^2, 0gr,6996 ; H^2O, 0gr,3105. — Trouvé : C 0/0, 70,22 ; H 0/0, 12,69. — Calculé pour $C^{11}H^{24}O^2$: C 0/0, 70,21 ; H 0/0, 12,76.

4° *Dibutyléthoxyéthylcarbinol* (Butyl-5, éthoxy-6, heptanol-5).



L'action de l'α-éthoxy-propionate d'éthyle sur le bromure de butylmagnésium conduit à ce carbinol en proportion de 75 0/0 du rendement théorique.

Liquide incolore, mobile, à odeur agréable, qui distille à 123-124° sous 15 mm. (non corrigé).

Analyse. — Subst., 0gr,1879 ; CO^2, 0gr,4986 ; H^2O, 0gr,2222. — Trouvé : C 0/0, 72,37 ; H 0/0, 13,14. — Calculé pour $C^{13}H^{28}O^2$: C 0/0, 72,22 ; H 0/0, 12,96.

Phényluréthane : $C^{20}H^{33}O^3N$.

Après cristallisation dans l'alcool, elle fond à 237° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,272 ; N, 10cm3,3 ; à 19° sous 754 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,29. — Calculé pour $C^{20}H^{33}O^3N$: N 0/0, 4,18.

5° *Diamyléthoxyéthylcarbinol* iso-amyl-6-éthoxy-7-octanol-6.



La condensation du bromure d'isoamyl-magnésium avec l'α-éthoxy-propionate d'éthyle fournit le carbinol en proportion de 76 0/0 du rendement théorique. Liquide incolore, à l'odeur éthérée, Eb_{14} = 133-134°.

Analyse. — Subst. 0gr,2054 ; CO^2, 0gr,5554 ; H^2O, 0gr,2442. Trouvé : C 0/0, 73,75 ; H 0/0, 13,21. — Calculé pour $C^{15}H^{32}O^2$: C 0/0, 73,77 ; H 0/0, 13,11.

6° *Diphényléthoxyéthylcarbinol.*



Obtenu par l'action d'une mol. d'α-éthoxy-propionate d'éthyle sur le bromure de phénylmagnésium (2 mol.), cet éther de glycol se

forme avec un rendement de 50 0/0. Le rendement est moindre que dans les réactions précédentes car on a récupéré une petite quantité d'éthoxypropionate d'éthyle. En employant le bromure de phénylmagnésium en excès le rendement est meilleur. Liquide visqueux, jaune. $Eb_4 = 150\text{-}154^\circ$ (point fixe 153°).

Analyse. — Subst.. 0gr,1971; CO^2, 0gr,5753; H^2O, 0gr,1419. — Trouvé : C 0/0, 79,59; H 0/0, 7,99. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$: C 0/0, 79,68; H 0/0, 7,81.

Phényluréthane : $C^{24}H^{25}O^3N$.

Cristallisée dans l'alcool à 95°, fond à 243° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,4171 ; N, 13cm³,9 à 20° sous 760 mm. — Trouvé N 0/0, 3,79. — Calculé pour $C^{24}H^{25}O^3N$: N 0/0, 3,78.

7° *Diéthyléthoxypropylcarbinol* (Ethyl-3-éthoxy-4-hexanol-3).



Ce carbinol a été préparé en condensant 1 mol. de α-éthoxy-*n*-butyrate d'éthyle avec 2 mol. du bromure d'étbyl-magnésium.

Liquide incolore, à odeur éthérée, qui distille à 193-195° ou 85,5-86°,5 sous 11 mm. $R^t = 76$ 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,282; CO^2, 0gr,7178; H^2O, 0gr,3231. — Trouvé : C 0/0, 69,42; H 0/0, 12,73. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C 0/0, 69; H 0/0, 12,64.

8° *Dipropyléthoxypropylcarbinol* (Propyl-4, éthoxy-5, heptanol-4).



On obtient cet alcool tertiaire par l'action de bromure de propylmagnésium (2 mol.) sur α-éthoxy-*n*-butyrate d'éthyle (1 mol.) $R^t = 75$ 0/0. Liquide incolore à odeur éthérée.

Le dipropyléthoxypropylcarbinol distille à 109-110° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1914 ; CO^2, 0gr,4998; H^2O, 0gr,2241. — Trouvé : C 0/0, 71,21; H 0/0, 13,01. — Calculé pour $C^{12}H^{26}O^2$: C 0/0, 71,28; H 0/0, 12,87.

Phényluréthane : $C^{19}H^{31}O^3N$.

Obtenue par cristallisation dans l'alcool, elle fond à 246° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,4455 ; N, 17cm³,7 à 21° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,48. — Calculé pour $C^{19}H^{31}O^3N$: N 0/0, 4,36.

9° *Dibutyléthoxypropylcarbinol* (Butyl-5, éthoxy-6, octanol-5).



Le bromure de *n*-butylmagnésium réagit sur l'α-éthoxybutyrate d'éthyle, avec un rendement de 75 0/0.

Liquide incolore, $Eb_{14,5} = 130\text{-}132^\circ$.

Analyse. — Subst., 0gr,211 ; CO^2, 0gr,5136 ; H^2O, 0gr,2507. — Trouvé : C 0/0, 73,03 ; H 0/0, 13,20. — Calculé pour $C^{14}H^{30}O^2$: C 0/0, 73,04 ; H 0/0, 13,05.

Phényluréthane : $C^{21}H^{31}O^3N$.

L'action de l'isocyanate de phényle sur le carbinol s'effectue assez rapidement, car du jour au lendemain, la phényluréthane se dépose.

Après cristallisation dans l'alc., elle fond à 242° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,4013 ; N, 15cm³1 à 20° sous 753 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,20. — Calculé pour $C^{21}H^{35}O^3N$: N 0/0, 4,01.

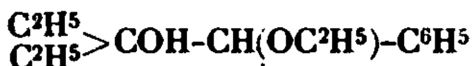
10° *Diphényléthoxypropylcarbinol.*



L'α-éthoxy-butyrate d'éthyle et le bromure de phénylmagnésium fournissent un liquide un peu jaune. Eb_{15} = 188-193°.

Analyse.—Subst., 0gr,2458 ; CO^2, 0gr,722 ; H^2O, 0gr,2217. — Trouvé : C 0/0, 80,11 ; H 0/0, 10,02. — Calculé pour $C^{18}H^{22}O^2$: C 0/0, 80 ; H 0/0, 10,02.

11° *Diéthyléthoxybenzylcarbinol.*



En employant 26 gr. (M/8) de α-éthoxyphénylacétate d'éthyle et 0,25 mol. de bromure d'éthylmagnésium, la réaction a fourni 22gr,5 d'éther-oxyde, c'est-à-dire 73 0/0 du rendement théorique.

Liquide incolore, un peu visqueux, qui distille à 145-147° sous 23 mm.

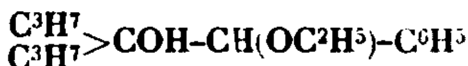
Analyse. — Subst., 0gr,1987 ; CO^2, 0gr,5492 ; H^2O, 0gr,1788. — Trouvé : C 0/0, 75,4 ; H 0/0, 9,97. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: C 0/0, 75,67 ; H 0/0, 9,91.

Phényluréthane : $C^{21}H^{27}O^3N$.

Cristallisée dans l'alcool. F. 236° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3992 ; N, 14cm³,7 à 21° sous 761 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,18. — Calculé pour $C^{21}H^{27}O^3N$: N 0/0, 4,10.

12° *Dipropyléthoxybenzylcarbinol.*



La condensation de 2 mol. de bromure de propylmagnésium et 1 mol. d'α-éthoxyphénylacétate d'éthyle, s'effectue avec un Rt égal à 80 0/0 du Rt théorique. Liquide à odeur éthérée qui distille à 154-156° sous 19-20 mm.

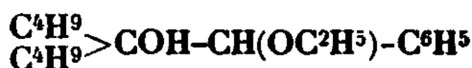
Analyse. — Subst., 0gr,2015 ; CO^2, 0gr,5688 ; H^2O, 0gr,1857. — Trouvé : C 0/0, 76,98 ; H 0/0, 10,26. — Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2$: C 0/0, 76,8 ; H 0/0, 10,4.

Phényluréthane : $C^{23}H^{31}O^{3}N$.

Après cristallisation dans l'alcool à 95°. F. 241° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},3803$; N, $13^{cm^3},3$ à 19° sous 759 mm. — Trouvé : N 0/0, 3,98. — Calculé pour $C^{23}H^{31}O^{3}N$: N 0/0, 3,79.

13° *Dibutyléthoxybenzylcarbinol.*



On prépare ce carbinol en remplaçant dans l'opération précédente le bromure de propylmagnésium par le bromure de butylmagnésium (74 0/0 du rendement théorique).

Le dibutyléthoxybenzylcarbinol est un liquide huileux, légèrement coloré en jaune, à odeur éthérée, bouillant à 173-174° sous 14,5 mm. (non corrigé).

Analyse. — Subst., $0^{gr},212$; CO^{2}, $0^{gr},6028$; $H^{2}O$, $0^{gr},2079$. — Trouvé : C 0/0, 77,55 ; H 0/0, 10,89. — Calculé pour $C^{18}H^{30}O^{2}$: C 0/0, 77,7 ; H 0/0, 10,79.

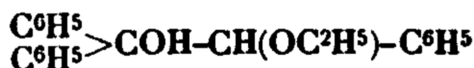
Phényluréthane : $C^{25}H^{35}O^{3}N$.

La réaction se produit en quelques heures.

Après cristallisation dans l'alcool, elle fond à 244° (bloc Maquenne).

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},4021$; N, $12^{cm^3},8$ à 17° sous 753 mm. — Trouvé : N 0/0, 3,63. — Calculé pour $C^{25}H^{35}O^{3}N$: N 0/0, 3.52.

14° *Diphényléthoxybenzylcarbinol.*



Il a été préparé par condensation de l'α-éthoxyphénylacétate d'éthyle (1 mol.) avec le bromure de phénylmagnésium (2 mol.).

Solide, soluble dans l'éther et dans l'alcool, F. 136-136°,5 (tube capillaire).

Il distille sans décomposition à 224-226° sous 16 mm.

Analyse — Subst., $0^{gr},2074$; CO^{2}, $0^{gr},6904$; $H^{2}O$, $0^{gr},1431$. — Trouvé : C 0/0, 82,79; H 0/0, 7. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^{2}$: C 0/0, 83,02; H 0/0, 6,91.

QUELQUES POINTS DE VUE SUR LA CHIMIE DES FERMENTS

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 10 juin 1931.

Par M. O. FERNÁNDEZ

L'honneur que vous me faites en m'invitant à occuper votre tribune est si grand que je me sens profondément ému et sans assez d'accent pour vous exprimer ma gratitude dans la mesure qui correspond à l'intensité de mes sentiments et à la générosité avec laquelle la Société chimique de France a agi à l'égard de l'un de ses membres les plus modestes. Mon trouble a été encore plus grand lorsque, en acceptant le poste que vous m'offriez de si bon gré, je devais transmettre à mon cher ami le Dr Fourneau, notre actif Secrétaire Général, le sujet que j'ai aujourd'hui la satisfaction de développer devant vous: je m'occupe habituellement d'analyse chimique, mais il ne surgit pas dans ce terrain de questions de caractère aussi général qu'il le faudrait pour ce genre de conférences. Heureusement, une lettre du Professeur Donnan, publiée dans la « Nature » en juin 1930, et les commentaires par lesquels cette Revue vint à applaudir l'initiative du savant anglais, m'incitèrent à revenir sur mes travaux de caractère biologique qui établissent plus de rapports avec la philosophie naturelle que les travaux analytiques de la chimie et sont plus appropriés pour des expositions et des critiques quand ils commencent à se situer dans des limites de l'observation praticable, en permettant à l'intelligence de se mouvoir dans des espaces indéfinis pour poser des problèmes et juger les postulats résultant des études de laboratoire.

Pour ces raisons, vous voudrez bien me permettre de prendre comme sujet de ma conférence : *Quelques points de vue sur la chimie des ferments.*

La spécificité.

On observe dans le domaine de la fermentologie, ainsi que dans toutes les sciences à développement rapide et contemporain, une tendance un peu exagérée à en accroître l'étendue sous risque presque certain de la réduire, la bornant logiquement lorsque les faits reçoivent des explications simples. Au cours de ces der-

nières années, particulièrement en Allemagne, on a remarqué un désir d'expliquer chaque fermentation, plus encore tout acte chimique de l'organisme, comme résultat de l'activité d'un enzyme, ce qui restreint considérablement le critérium de spécificité. C'est le triomphe de la théorie de E. Fischer appliquée avec exagération. La chimie biologique n'a eu aucune difficulté à admettre une grande variété dans la manière dont les amino acides se groupent pour constituer les matières albuminoïdes, difficultés qui ne sont écartées que par l'impossibilité mathématique de nouveaux groupements, mais sont en réalité si hors de mesure, que chaque individu peut avoir ses albuminoïdes propres, et par suite de cette manière d'entendre la spécificité, chaque albuminoïde aura besoin d'un enzyme pour ses dédoublements successifs en peptides et en amino-acides.

Aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord, on a défendu l'idée que chaque symptôme de maladie provenait d'un acte fermentaire provoqué par une zymase spécifique. Les faits ne confirment qu'en partie la tendance à accroître le nombre d'agents catalytiques susceptibles de provoquer les diverses transformations des substances qui pénètrent dans l'organisme, et c'est précisément sur eux que l'on a prétendu édifier la théorie de la spécificité absolue, comme déduction naturelle de l'existence d'un ferment pour chaque acte chimique.

Comme ii était logique, l'époque de la réduction est arrivée et a mis la spécificité en discussion, spécialement pour les ferments digestifs. Les études actuelles signalent déjà comme prématurée une doctrine qui permettait un accroissement indéfini du nombre d'enzymes spécifiques.

La spécificité proprement dite existe-t-elle ? Sans doute dans les groupes que l'on peut estimer comme généraux, et nous pouvons heureusement nous féliciter de ce qu'elle ne s'étende pas davantage, car alors la découverte d'enzymes serait interminable. Il suffit qu'un ferment hydrolytique dédouble des esters pour qu'il doive être estimé comme de nature lipasique : l'enzyme typique qui décompose les graisses peut bien dédoubler la tributyrine ou le salol, et même hors de ce simple cadre des esters courants, Willstätter a réussi à dédoubler la scopolamine en isolant la scopine au moyen de la lipase pancréatique ; et d'autre part, plusieurs médicaments à fonction carbo-imidique sont aussi dédoublables par les sucs organiques. Il suffit donc de considérer la structure du composé à scinder pour juger quels sont les ferments capables de réaliser la transformation que l'on prévoit. Ce n'est que dans un ordre de substances que l'on doit reconnaître la spécificité, comme nous l'avons reconnu dès le commencement de ce genre d'études : c'est dans l'ordre stéréo-chimique, et non seulement pour des ferments transformateurs des glucides et des protéides, mais même pour les lipases.

Il faut reconnaître la spécificité même dans le champ exclusivement minéral, parce que lorsque le naphtalène s'hydrogène au moyen du platine il apparaît, comme produit principal, du *cis* décahydronaphtalène, et par contre le dérivé *trans* se produit en rem-

plaçant le platine par le nickel. La spécificité persiste dans d'autres phénomènes catalytiques malgré qu'il ne soit pas facile aujourd'hui d'établir des relations entre le catalyseur et le substratum. Les expériences de Mittasch démontrent comment le fer induit le système OZn + CO + H à produire des hydrocarbures, tandis qu'en l'absence de fer la réaction a lieu avec formation de méthanol. Je sortirais du cadre que je me suis proposé si j'allais exposer les transformations que provoque le chlorure d'aluminium dans les composés organiques, et qui se caractérisent par certaine forme de spécificité.

Il est notoire qu'il existe une spécificité absolue dans les grands groupes de ferments, puisque ceux qui dédoublent les glucides n'agissent point sur les protéides, pas plus que les protéases n'hydrolysent les graisses ; mais dans chaque groupe, le concept de spécificité, s'il ne se perd point, s'atténue et se diffuse d'une manière considérable. Quelle spécificité peut-on attribuer à l'enzyme hydrolysant la phénacétine ou à l'enzyme oxydant l'antipyrine ? Aucune, certainement, parce que ces actions sont réalisées par les ferments naturels de l'organisme forcés de détruire les matières étrangères à la composition normale de ce dernier, ou nocifs par leur qualité aux enzymes eux mêmes.

Les critères actuellement suivis pour fixer la vraie valeur de la spécificité peuvent se grouper en catégories, mais ils ne sont pas assez exacts, ainsi que nous allons le démontrer à présent. A la première catégorie appartient le concept le plus moderne, le physico-chimique, fondé sur l'accélération de la vitesse de la catalyse et tiré de la chimie des catalyseurs purs. Il n'y a aujourd'hui que peu d'enzymes obtenus à un degré de pureté que nous estimons actuellement comme suffisant pour pouvoir leur appliquer cette méthode ; la généralité des produits considérés comme les plus purs contiennent d'autres enzymes qui altèrent la réaction et produisent des substances modificatrices de la vitesse, soit par changement de la concentration des ions, soit par destruction des activateurs du ferment, ou par apparition d'un composé qui paralyse totalement le processus de fermentation.

D'autre part, Euler a démontré la résistance différente que les esters opposent à l'hydrolyse, donnée importante dans cette action catalysatrice des lipases, et Dakin a mis en évidence la vitesse différente avec laquelle l'émulsine hydrolyse les glucosides du géraniol, de l'alcool benzylique et du cyclohexanol, sans compter les nombreux glucosides naturels indifférents aux ferments des amandes.

On connaît d'ailleurs la difficulté de dédoubler à l'aide de la trypsine les polypeptides qui contiennent de la phénylalanine et de la proline. Ce fait est aussi connu dans le groupe des nitriles, dans lequel il en est quelques-uns qui ne se convertissent en amides et en acides que par une longue ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Si les données que je signale constituent dans leur ensemble un puissant argument contre l'action spécifique des enzymes, il reste encore à en noter un autre vraiment inconciliable avec ce critérium restreint. Comment est-il possible d'expliquer que la glucosidase

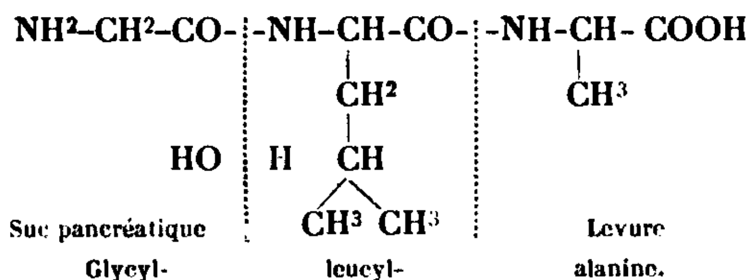
de l'*Aspergillus niger* dédouble les méthylglucosides α et β, alors même que la vitesse avec laquelle elle hydrolyse le β est seize fois plus grande que pour le α? Il s'agit ici d'un ordre de spécificité que les idées dominantes ont mis hors de toute discussion.

La vitesse de la réaction, ainsi que la limite de celle-ci, change par la seule présence d'activateurs, les uns naturels, les autres additionnels, d'où il s'ensuit que la spécificité aura, dans de telles conditions, une valeur différente. Terroine le prouve d'une manière indubitable avec les sels biliaires et le suc pancréatique. De son côté Grassmann déclare que le concept de la spécificité prend de la valeur si l'on considère l'influence qu'exercent l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré, la cystéine et le glutathion réduit dans le processus transformateur des matières protéiques à l'aide de la papaïne et des cathepsines. Si l'intervention des sels biliaires dans la lipolyse est peu expressive et même indifférente au point de vue de l'explication du phénomène chimique, celle du nitrile formique et celle du glutathion dans la protéolyse par des cathepsines entraînent l'imagination sur un autre terrain, l'obligeant à accepter un critérium distinct relativement à la manière d'interpréter la spécificité, et ce critérium pourrait être celui qui résulte de l'association de deux ferments, dont l'un peut être oxydant, pour provoquer un seul effet de certain caractère spécifique, et c'est précisément cette hypothèse que l'ingénieux maître Willstätter invoquait dans sa conférence exposée dans « Faraday Lecture », quand il disait que la spécificité peut résulter du mélange d'enzymes plutôt que d'un seul enzyme, de même que la catalyse est plus efficace avec plusieurs catalyseurs parce que les mélanges acquièrent la nature de nouveaux composés chimiques. On a confirmé l'existence de peptidases et du glutathion dans les tumeurs malignes, et la présence de ferments dans le développement des embryons végétaux coïncide avec une plus grande consommation d'oxygène et avec une augmentation considérable de l'acidité. Mais si l'on mélange des catalyseurs biochimiques pour provoquer une action considérée comme spécifique, que reste-t-il du concept actuel de spécificité?

A la deuxième catégorie de critères d'ordre purement chimique, appartient l'étude de la composition et de la structure de substances soumises à l'action fermentaire. Dans l'état actuel de nos connaissances, la grandeur des chaînes est indépendante de la facilité avec laquelle se séparent les pièces qui constituent les glucides ou les matières protéidiques. Waldschmidt-Leitz et ses collaborateurs ont constaté que l'octopeptide de la glycine est décomposé par l'érepsine ; les α-amino-caprylpeptides sont également décomposables et plusieurs glucosides se comportent d'une façon analogue en présence des ferments contenus dans l'émulsine.

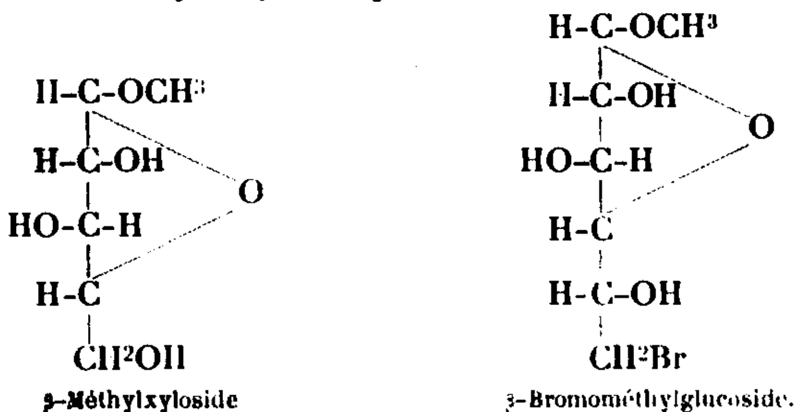
Ce qui a une valeur positive, c'est la composition et plus encore le mode de liaison des divers facteurs constitutifs du produit qui doit se détruire, et cependant il surgit des objections sérieuses. Abstraction faite de la réaction du milieu, facteur d'un intérêt indubitable, les polypeptidases, par exemple, devraient se comporter d'égale manière avec le même substratum, et cependant

elles ne le font point, comme il résulte du fait très curieux suivant : si la glycyl-*l*-leucyl-*d*-alanine, ou l'un ou l'autre quelconque de ses isomères, est soumise à l'action de l'extrait de levure, il s'isole un dipeptide, la glycyl-*l*-leucine, et d'autre part, il s'en sépare un autre sous l'influence du suc pancréatique, la *l*-leucyl-alanine, c'est-à-dire que dans le premier cas, l'amino-acide qui possède le groupe COOH libre s'élimine, et dans le second, c'est la glycine possédant le NH^2 libre qui se libère.



On pourrait critiquer ce cas par le fait qu'il s'agit d'une comparaison entre des ferments de provenances distinctes, puisque les phytoferments se comportent toujours différemment des ferments d'origine animale : l'invertase du suc intestinal ne dédouble point le raffinose comme le fait celle qui provient des levures, et de toutes les préparations d'arginase, seule celle de l'*Aspergillus niger* attaque la tétraméthylèneguanidine.

L'étude de quelques faits exposés par E. Fischer touchant la rapidité de l'hydrolyse des glucosides par l'émulsine, comparée à la résistance qu'opposent les xylosides, introduit une plus grande confusion dans la manière de considérer la spécificité. Il est inutile de rappeler que le glucose et le xylose ont la même configuration moléculaire. Que peut signifier la chaîne de six atomes de carbone? Mais ce qu'il y a de surprenant ce n'est pas la chaîne hexacarbonée, puisque l'on connaît des pentosides naturels décomposables, les ribosides des purines, mais le fait qu'en remplaçant dans l'anneau terminal l'oxhydryle par du brome, il résulte un β-méthylglucoside non hydrolysable par l'émulsine.



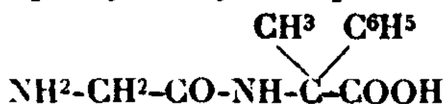
β-Méthylxyloside β-Bromométhylglucoside.

Il serait logique d'imputer au OH terminal un rôle capital dans l'hydrolyse ; mais il n'en est pas ainsi, parce que le bromoallylglucoside est facilement décomposable. Il s'agit ici non d'un degré exceptionnel de finesse de la spécificité, puisque les substances ci-dessus mentionnées ne sont pas naturelles, mais peut-être d'un

jeu d'affinités chimiques, purement chimiques, entre le ferment et la substance fermentescible ; l'empêchement stérique, le changement de volume moléculaire et l'influence des doubles liaisons de l'allyle sur la plus grande réactivité de la substance jouent un rôle non encore convenablement étudié.

Et le fait que ce critérium exclusivement chimique ne définit pas d'une manière absolue la spécificité, se trouve corroboré par des exemples pris au hasard dans la nombreuse série de recherches réalisées à cette fin. Les glucosides se scindent par l'émulsine en leurs deux composants quand la simplicité de la molécule est relativement grande, mais si la molécule s'agrandit, quand ce ne serait que par l'introduction d'un ou deux radicaux, l'émulsine se montre impuissante à effectuer l'hydrolyse: la populine est facilement décomposable, mais la benzoylpopuline ne l'est déjà plus: le β-naphtylglucoside acétylé n'est non plus hydrolysable, corroborant de la sorte l'importance que joue, dans l'hydrolyse, l'existence d'un oxhydryle libre dans le substratum. L'érepsine n'hydrolyse pas de dipeptides s'il n'existe pas un groupe aminé libre, et sa capacité hydrolysante est paralysée dès que l'on remplace un hydrogène à l'amine par un reste acylé quelconque. Je n'ajoute pas comme argument les peptides alcoylés à l'azote, parce qu'on ne possède pas de données décisives à leur sujet. Quant aux peptides, on dit souvent que ceux qui contiennent des amino-acides non existants dans la nature ne sont pas hydrolysables, principe qui a été émis par Fischer et que plusieurs investigateurs ont rectifié, entre autres Abderhalden, en présence de divers cas, dont l'un très particulier: celui de l'hydrolyse par l'érepsine de la glycyl-*l*-leucylglycyl-*d*-leucine, dans laquelle l'amino-acide terminal facilite l'hydratation, du fait qu'il possède un COOH libre; mais même dans ce cas, avec cette modalité qui altère si profondément la règle de Fischer et qui constitue un point de vue pour chercher des relations chimiques entre le ferment et le substratum, il faut considérer que la nature n'a pas été explorée assez à fond pour que l'on puisse admettre cette règle comme générale. Pour beaucoup de substances optiquement actives, et en particulier celles d'origine végétale, l'énantiomorphie était passée inaperçue; les groupes d'alcaloïdes des écorces de quinquina en sont une preuve, et la confirmation de ce que le cymène, le limonène et le carvène trouvés dans différentes plantes peuvent présenter une isomérie optique, sont une autre preuve très estimable de ce que, au fur et à mesure que progressera l'étude des principes végétaux, on trouvera des amino-acides que l'on s'imaginait ne pas exister tout formés dans la nature.

Le commentaire précédent est applicable à la synthèse chimique, car si la nature n'a pas été scrutée assez à fond, le laboratoire n'a pas laissé de produire ce que peut élaborer le génie. Levene et ses disciples ont imaginé des peptides dans lesquels le groupe NH se trouve uni à un atome de carbone tertiaire, et ont ainsi obtenu l'acide glycyl-amino-phénylméthylacétique :



qui n'est pas hydrolysable par la dipeptidase. Linderström-Lang a aussi remarqué la difficulté qu'il y a à décomposer la leucyl-triglycine par la polypeptidase, et l'on pourrait admettre en général que la présence de beaucoup de résidus de glycine suffit à empêcher l'hydrolyse par le dernier de ces ferments.

Comme si la complexité structurale n'était pas suffisante pour entraver l'admission d'une hypothèse simple, E. Fischer signale une série de substances pour lesquelles, outre la complication, le facteur dont il faut tenir compte est un substituant d'aussi faible valeur qu'un métal. Cet éminent investigateur, en mélangeant à l'émulsine différents dérivés glucosidiques de l'acide glycolique, a constaté que le rendement varie dans l'hydrolyse depuis l'amide jusqu'au nitrile et au sel de sodium de l'acide; le premier s'hydrolyse à raison de 89 0/0 en 24 heures; l'hydrolyse du nitrile atteint 33 0/0 en 20 heures et celle du sel de sodium, 20 0/0 en 106 heures.

Des antécédents examinés offrent un point d'appui à la discussion de la liaison chimique possible du groupe de ferment qui agit comme plus spécifique sur un substratum déterminé; chaque groupe chimique aura une affinité distincte pour le point d'attaque de ce dernier, d'où il s'ensuivra que la marche de la réaction sera différente. Cette façon de voir est semblable à celle exposée par R. Kühn, d'après laquelle les différences des vitesses de réaction sont la répercussion des variations de l'affinité de l'enzyme avec le substratum; par conséquent la spécificité ne sera pas toujours absolue, mais relative dans la plupart des faits observés. En conséquence, la spécificité aura deux aspects: l'un absolu, mais peu fréquent, et l'autre relatif, mais plus généralisé. Kühn, en généralisant sa forme de mesure avec son quotient Q_{∞}, a entrevu une spécificité intermédiaire calculable pour les glucosidases α et β.

La spécificité existe indibutablement dans les grands groupes, et c'est même ce que chaque ferment a de typique et de différentiel; mais il est nécessaire de laisser ce concept bien établi, et à cet effet, il convient de signaler un critérium qui ne soit que provisoire et mis à discussion.

Quelques ferments classiques possèdent une particularité biologique probablement en rapport avec leur caractère protéinique; une substance complexe quelconque de cette catégorie, injectée dans le torrent circulatoire, produit un anticorps; et les ferments classiques auxquels il est fait allusion, la pepsine étant l'exemple le plus fréquent, provoquent la formation de leur antiferment, c'est-à-dire, d'une substance qui inhibe la capacité transformatrice considérée jusqu'à présent comme spécifique. La méthode n'a pas été essayée dans toute son extension, mais exclusivement pour quelques ferments généralement employés et connus, raison pour laquelle j'estime qu'il conviendrait indéniablement de l'appliquer aux nombreux enzymes d'une action spécifique supposée, mais non encore confirmée par la méthode biologique que je propose. Ce n'est pas une nouveauté que d'employer simultanément les méthodes chimiques et les méthodes biologiques et moins encore dans le cas actuel, dans lequel on discute un problème de catalyseurs de phénomènes vitaux; si je me permets de proposer une

telle vérification biologique, c'est parce que R. Kühn a tiré ses idées de spécificité absolue et relative des doctrines de l'immunité, et il n'est rien de plus conséquent avec ce critérium que de comparer le comportement de ces catalyseurs dans l'organisme.

Pour justifier le procédé biologique, ce ne doit pas être un obstacle que s'appuyer sur l'interprétation que l'on prétend appliquer à l'activité inhibitrice relative à l'adsorption de colloïdes par le ferment, car, si ces colloïdes sont toujours les mêmes pour chaque ferment, la spécificité subsistera, et en effet, celle-ci est de telle nature, que l'antiferment du lab du mouton agit faiblement sur le lab de l'homme : et d'une manière analogue, il existe une différence entre les antiprotéases végétales et celles de provenance animale, faits qui tous deux ont produit une certaine confusion quand il semblait déjà peu discutable que les ferments purs injectés ne forment pas leurs anticorps, ainsi que l'ont démontré quelques expériences d'Abderhalden avec l'invertine et l'amylase, les peptidases et les lipases pures.

A proprement parler, l'antitrypsine n'est pas un antiferment protéolytique, mais en réalité on pourrait la considérer comme telle, parce que la trypsine s'unit d'une manière constante aux acides éthyléniques, ainsi que l'a démontré Jacoby, en isolant, au moyen de lavages répétés avec du chloroforme, la graisse des muscles qui avaient à subir l'activité de l'antitrypsine.

Quoique le phénomène soit discutable, il faut le considérer comme exact, alors même que son interprétation se trouve encore un peu éloignée de la réalité. Que peut-il arriver au ferment pour que, rien qu'en l'introduisant dans le sang d'un animal, il y forme son anticorps? Il n'est pas besoin, dans l'ordre biologique, de porter cette question sur le terrain de l'immunologie, mais il faut raisonner du côté exclusivement chimique, puisqu'il s'agit d'éclaircir des caractéristiques chimiques et des phénomènes de même nature. Quoique des toxines et des ferments analogues diffèrent dans leur comportement, la concession maximum qu'on peut faire aujourd'hui, c'est de maintenir ces derniers dans la catégorie d'antigènes de deuxième ordre.

Quelques diastases protéolytiques, entre autres la pepsine, s'atténuent dans leur activité quand on les broie, et beaucoup de ferments chauffés à 60° deviennent inactifs, mais sans produire l'anticorps inhibiteur de leur action. Le changement tautomérique, auquel on fait si souvent appel pour satisfaire le désir scrutateur de l'esprit, peut facilement expliquer le phénomène de l'inactivité obtenue par des moyens physiques, mais seulement dans quelques cas, parce que le groupe chimique initiateur n'est pas le même dans tous les ferments, affirmation autorisée par le fait que, en ce qui se rapporte aux qualités antigéniques des ferments, les protéases se comportent différemment des saccharases.

En supposant dans une fraction d'enzymes la tautomérie céto-énolique qui crée différents groupes fonctionnels incapables d'entrer en combinaison avec le substratum, il est vraisemblable que pendant le processus inactivateur, quelques groupes se séparent du

tronc complexe de la molécule de l'enzyme, et se combinent constamment avec celui-ci ou avec le substratum, en inhibant le premier dans sa capacité transformatrice. L'existence indiscutable de *fermentoïdes* pourrait être en rapport avec ce fait, puisque Willstätter a confirmé qu'il existe dans toutes les préparations enzymiques, des produits inactifs particuliers à chacune d'elles, ce qui est un indice d'une tendance à la spécificité.

On trouve une illustration de ce que nous venons de dire dans l'observation faite par Kühn sur l'invertase qui produit à l'ébullition un corps paralysant l'hydrolyse du saccharose, et cela probablement parce que cet inhibiteur s'unit à l'enzyme et en diminue l'affinité pour le sucre. Il y a dans ce phénomène quelque chose de plus profond qu'un changement de position des atomes qui se groupent en constituant des groupes fonctionnels différents de ceux qui préexistaient avant l'ébullition ; il doit se produire une séparation de la partie active qui, isolée de la molécule, se combine soit avec le saccharose, soit avec l'invertase à demi détruite. Par conséquent, l'acte inhibiteur ne se rapporte en rien à la présence d'impuretés qui, d'une manière si fortuite, accompagneraient spécifiquement les ferments. L'observation précitée n'exclut point la vraisemblance de ce que la cause inactivatrice procède d'un groupe chimique qui se perd totalement sans se combiner ni avec le ferment ni avec le substratum ; on a signalé, hors du champ spécial de la chimie des enzymes, — dans celui des hormones qui lui est très semblable —, un cas particulier qui peut servir de guide au nôtre : en recherchant la cause du pouvoir hyperglycémiant que présente l'insuline dans sa première phase d'action, Burger a chauffé pendant une demi-heure au bain-marie une dissolution d'insuline avec une solution centinormale de carbonate de sodium, et a réussi à en éliminer des groupes sulfurés, l'hormone restant étant inactive pour transformer le glucose, alors que la capacité d'accumulation du sucre dans le sang continuait à subsister.

Quelle que soit l'hypothèse que l'on admette pour expliquer le phénomène de l'inactivation, j'insiste sur ce que, pour juger de la spécificité des ferments hydrolysants, le critérium de formation sinon d'anticorps, du moins d'inhibiteurs biologiques serait approprié, autant que les critères chimiques et physico-chimiques, et constituerait un champ d'expérimentation des plus féconds, en ce que l'on prouverait d'une manière pratique indubitable que le ferment agit seulement comme absolument spécifique quand, injecté dans le sang d'un animal, il y provoque la formation d'un composé qui en paralyse l'activité vis-à-vis de substances déterminées.

Le groupe chimique.

C'est un problème non encore résolu de savoir si les enzymes doivent commencer leur action en désagrégeant les complexes biochimiques, vraisemblablement unis par des valences secondaires qu'ils ont à transformer, auquel cas le ferment détruirait l'état que Bergmann a appelé surmoléculaire et auquel Fodor fait

aussi allusion d'une manière générale. Il semble cependant, qu'il n'y ait pas de preuve de l'existence d'un enzyme désagrégeant, sans doute parce que les méthodes chimiques ne sont pas aussi efficaces que les méthodes physiques pour apprécier cette première phase de l'action hydrolytique de ces ferments, désignée par M. Fränkel pour les protéides, comme période d'induction de l'hydrolyse au moyen de la pepsine. Le comportement du ferment lab permet de soupçonner cette période préalable de désagrégation parce que Bosworth n'a pas trouvé de vraie peptonisation des albuminoïdes, et qu'Inichof soutient que l'indice formolique du substratum n'augmente point par le lab, fait qui donne à penser qu'il n'y a pas d'acte chimique qui sépare les amino-acides de la chaîne peptidique.

Cette hypothèse est confirmée par la connaissance de ce que l'on observe diverses modifications telles que la diminution du caractère colloïdal, de la viscosité et du pouvoir rotatoire : c'est, dans l'ensemble, quelque chose qui offre de l'analogie avec le phénomène connu par les bactériologistes, sous le nom de liquéfaction de la gélatine, révélateur d'une désagrégation de masses moléculaires, sans que les ferments hydrolysants des bactéries aient à peine commencé leur activité destructrice sur les chaînes de polypeptides.

C'est là un thème digne d'étude par les antécédents que fournit la bactériologie et par l'examen des albuminoïdes à l'aide des rayons X.

Que la phase inductrice tant discutée existe ou non. il y a dans les processus fermentaires un phénomène semblable an phénomène chimique, ce dont on ne saurait douter, en raison de nombreuses observations : l'une de celles-ci est la fermentation lactique dans laquelle la zymase ou des zymases spécifiques peuvent être remplacées par des alcalis ; une autre est l'action possible de quelques réactifs sur certains oxhydryles déterminés, comme dans le cas des hydrazines de Braun.

Mais, en outre, il convient de rappeler ce que l'on fait dans quelques laboratoires et ce à quoi je viens de faire allusion ; quel motif peut-on avoir pour justifier le fait qu'un polypeptide polyacétylé soit hydrolysable par un ferment alors que le polypeptide ne l'est pas ?

Sans doute les groupes NH^2 sont des obstacles pour l'hydrolyse, puisque l'action fermentaire se produit dès que leur activité s'annule. Le caractère basique dudit radical peut-il influer pour que la réaction du milieu change ? Cela n'est pas suffisant, parce que si cette réaction devient équivalente en raison de substances additionnées, le dédoublement n'a pas lieu ; il faut donc qu'une cause d'ordre chimique intervienne pour provoquer l'attaque ou faciliter la solubilité.

On est tenté de chercher des explications dans l'ordre des analogies, et comme dans le cas présent il y en a plusieurs, il serait très convenable de les chercher pour tâcher d'établir la connexion de quelques phénomènes avec d'autres. Les agents biochimiques qui ressemblent le plus aux catalyseurs sont les hormones; mais

la plupart d'entre elles, quoique la structure en soit connue, exercent leur actiou sur un substratum indéfinissable, et elles provoquent de plus des corrélations fonctionnelles qui rendent difficile jusqu'à l'extrême la manière d'en interpréter l'activité. Il ne suffit pas de savoir qu'un agent sympathomimétique agit parce qu'il a de préférence un groupe NH^2 situé en β dans une chaîne latérale insérée dans le noyau benzénique, il faudrait savoir la manière dont ce groupe intervient au point de vue chimique mais, rappelons à ce sujet la manière d'atténuer la capacité mydriatique de l'adrénaline par l'aldéhyde formique, avec lequel elle contracte une combinaison bien définie aux dépens du NH; alors que les autres propriétés physiologiques se conservent sans altération.

L'analogie de l'insuline avec les ferments est encore plus grande, parce qu'elle détruit des quantités considérables de glucose, en partie pour le convertir en acide lactique, comme dans la fermentation alcoolique, et en partie pour l'oxyder, grâce aux groupes sulfurés de la molécule de l'hormone. On observe donc la coexistence de deux sortes d'activité, l'une, dissociatrice du glucose et l'autre, oxydante, comme si dans la réunion des deux résidât la clef de l'efficacité de l'insuline, d'accord en cela avec l'énoncé de Willstätter auquel j'ai fait allusion plus haut, à propos de l'effet maximum obtenu par l'association de deux catalyseurs que la nature peut réunir en une seule substance. Jusqu'à ce jour aucun fait n'apporte de lumière, tant dans le phénomène isolé que dans ceux analogues avec lesquels on peut le comparer.

Ce n'est que dans l'ordre chimique que l'on peut admettre comme logique l'interprétation de ce que l'aminopolypeptidase attaque un peptide quand celui-ci possède des groupes aminés libres, et qu'il n'y ait à proximité aucun carboxyle, ainsi qu'il en est des amino-acides dont le caractère neutre s'écarte de l'indifférence en présence des alcalis au fur et à mesure que le groupe basique s'éloigne de l'acide, ou que s'interposent dans les carbones non substitués, des radiçaux qui changent le caractère primitif de la molécule.

L'existence dans beaucoup de dédoublements fermentaires d'équilibres chimiques, dont la conséquence est de paralyser le processus, prouve qu'il s'agit de combinaison, bien qu'on ne l'entende pas ainsi sous le caractère de l'affinité établie actuellement. On cite la combinaison de l'enzyme avec le produit de son action sur le substratum; on en trouve un exemple typique dans celui des lactases d'Armstrong, dont l'une, celle des amandes, se combine avec le glucose, et l'autre, celle de la levure, avec le galactose.

Les mesures physico-chimiques effectuées par Michaelis et Rohstein avec l'invertase corroborent le fait que le complexe enzyme-substratum est un acide dont la constante de dissociation est 2×10^{-7}.

On a parlé plus tard de paralysants spécifiques, ce qui présuppose que l'inhibition est aussi spécifique pour un groupe chimique; et enfin, on a trouvé dans le sérum des animaux, des composés qui inhibent plusieurs réactions. D'une manière indirecte, les activations catheptiques dans lesquelles il existe une combinaison

entre l'activateur et le ferment en sont des preuves irrécusables. L'union entre celui-ci et le substratum se fera par affinités résiduelles, lesquelles, d'après Willstätter, provoquent des degrés d'association qui, en se désagrégeant donnent lieu à un changement dans la structure du dernier.

En me reportant à des travaux postérieurs, il en est un d'Abderhalden et Bröckmann (1) dans lequel on conditionne l'activité du ferment à celle du substratum, activité qui dépend d'une structure déterminée et surtout de la position des atomes dans l'espace, en soutenant que la même raison alléguée pour la spécificité du ferment doit être maintenue pour le substratum.

La conception d'une phase d'activité que l'on peut appeler chimique entre le ferment et la substance qu'il décompose, revient à Euler et Waldsmicht-Leitz, qui ont émis l'hypothèse que l'érepsine attaque les groupes aminés (NH^2) des polypeptides, tandis que les trypsinkinases s'orientent vers les groupes acides (COOH) ; on en déduit comme conséquence que les polypeptides dont le NH^2 est substitué par des résidus alcooliques sont attaqués par la trypsine et par la trypsinkinase, mais non par l'aminopolypeptidase. On ne peut tirer aucune conclusion relativement au dédoublement des polypeptides dans lesquels le carboxyle est converti en anilide ou en amide de la kolamine. Dans les études antérieures d'Abderhalden, en collaboration avec E. Schwab (2) et avec W. Zeisset, il a été prouvé que la *d.l*-leucylglycine et la *d-l*-leucyl-glycyl-*d.l*-leucine ne se décomposent point par la trypsinkinase et que, par contre, leurs dérivés halogénacylés se dédoublent avec la même facilité que les amino-acides acylés, chloroacétyl-*l*-tyrosine et chloro-acétyl-*l*-phénylalanine.

La combinaison devient encore plus perceptible quand il s'agit de l'isomérie de position, puisque des trois isomères de l'acide chloroacétyl-amino-benzoïque, seul le dérivé en *méta* s'hydrolyse par la carboxypolypeptidase du pancréas et non l'*ortho* ni le *para* ; la combinaison est indubitable, en considérant l'inactivation que subit la dipeptidase dans son activité sur la leucyl-glycine quand l'acide acéturique ou la chloroacétyltyrosine s'interpose dans le système réagissant, car ces deux substances ne possèdent pas le groupe NH^2 nécessaire pour que, d'après la théorie des deux affinités d'Euler, l'un des groupes azotés réagissant soit le NH^2 d'un peptide et que l'autre soit le NH d'un second peptide.

Willstätter soutient que la molécule du ferment doit être constituée par un support colloïdal et un groupe chimique doué d'une certaine spécificité, à l'encontre de Quastel et Wooldridge qui défendent l'existence d'un centre actif au point de vue électrique. Cependant, le grand savant allemand ne considère pas le groupe chimique comme primordial, si ce n'est qu'il attribue la spécificité à la nature du colloïde, peut-être parce qu'il fait intervenir dans l'explication une substance qui est assimilable à un ferment oxydant, mais qui, en réalité, ne l'est point. La différence des hémo-

(1) *Fermentforschung*, 1930, t. 11, p. 250.
(2) *Fermentforschung*, 1929, t. 10, p. 478 et 481.

globines des diverses espèces animales est indiscutable, différence que Willstätter attribue à celle qui existe entre le groupe prosthétique et la globine, peut-être à l'influence qu'un groupe exerce sur l'autre. Quoique le colloïde manifeste de l'influence, la qualité du groupement chimique doit être d'importance ; on a cru pendant longtemps au caractère colloïdal et albuminoïde des antigènes et l'on reconnaît aujourd'hui que la composition chimique est d'une plus grande importance que la nature protéinique. Les groupements de sucres, galactose, *d*-arabinose, inosite ou acides aldobioniques unis aux globulines, définissent mieux le caractère immunisant spécifique que la partie albuminoïde de la molécule, tant dans les antigènes obtenus par synthèse que dans ceux extraits de cultures de pneumocoques et de germes du groupe typhique et parathyphique. Il peut en arriver de même dans le terrain des ferments, quoique leur caractéristique colloïdale de gomme ou protéides soit encore estimée comme facteur prépondérant.

L'affirmation de Kuhn relative à la constante d'affinité de l'invertase pour le saccharose, — indépendamment des affinités variables de l'absorption, de la grandeur de ses micelles et de sa charge électrique, — est eu accord avec un effet prédominant de la composition chimique.

Il est de toute évidence qu'il convient de rechercher quel est le groupe ou quels sont les groupes fonctionnels qui peuvent intervenir dans la constitution du ferment et dans la phase initiale de la période chimique de son activité. Je choisis à cet effet comme point de départ la phrase suivante de Willstätter : « Dans un avenir plus lointain se trouve l'objectif de rechercher si les groupes atomiques facilement transformables prennent une part essentielle dans les actions enzymatiques (3). » Dès les premiers essais de théorie au sujet des poisons on a fait jouer le rôle principal dans la fermentation au groupe aldéhydique, parce que l'aldéhyde formique est jugé capable de catalyser à la manière de la peroxydase, de la catalase, de l'amylase et de la réductase, et l'on a conçu des espérances fort discutées sur la faculté de provoquer des actions si diverses.

Les travaux de O. Loew relatifs à l'action de l'hydroxylamine sur l'amylase, et ceux d'Aso au sujet de la manière dont l'hydrazine et d'autres réactifs d'aldéhydes se comportent avec la pepsine, la trypsine et l'émulsine, de même que ceux de plusieurs chimistes et biologistes qui ont fait des essais sur l'inactivation de la catalase, de l'uréase et de la pepsine avec l'aniline et l'acide cyanhydrique, ont été la base des études d'Euler et de ses collaborateurs pour rechercher le mécanisme de la suppression de l'activité des enzymes par diverses substances dont l'action porte de préférence sur le groupe carbonyle. L'hypothèse qui admet que les groupes carbonyles peuvent être le groupe actif des enzymes a conduit Euler à imaginer ses expériences pour inactiver la saccharase au moyen des amines, expériences dout le résultat a été la confirma-

(3) *Liebigs Annalen*, 1918, t. 416, p. 21.

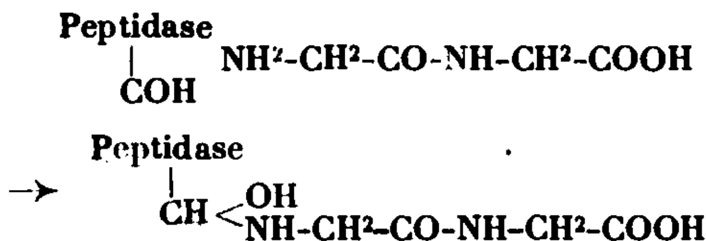
tion de l'hypothèse émise par Loew à une époque lointaine (1881) sans grande base expérimentale.

Le groupe carbonyle doit jouer un rôle de premier rang dans le début du processus transformateur du saccharose au moyen de la saccharase, puisque beaucoup d'amines, en particulier la *p*-toluidine et quelques diamines empêchent l'hydrolyse de ce sucre.

Euler, en persistant dans sa manière de penser, continua à élargir les fondements pratiques de la théorie avec d'autres ferments, en employant pour ses travaux la base dite du biuret de Th. Curtius.



d'où l'on déduit, qu'en effet, c'est le groupe CO qui définit l'activité de l'extrait glycérique de l'intestin du porc vis-à-vis de la base précitée, et explique l'intervention de la peptidase dans le dédoublement de la glycylglycine au moyen du schéma suivant :

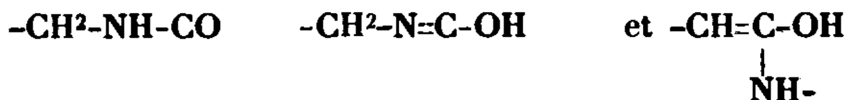


Le fait est en parfaite harmonie avec mes expériences relatives à la formation de catalases dans les bactéries avec un sucre cétonique et un amino-acide.

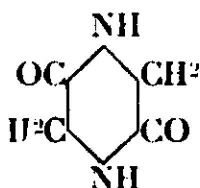
Si le groupe carbonyle s'inhibe moyennant des réactifs qui agissent sur lui, tels que le bisulfite de sodium, la phénylhydrazine ou le cyanure de potassium, la décomposition de la glycylglycine ne s'effectue point.

Quoique le résultat avec l'acide cyanhydrique soit défavorable, il n'est pas facile de l'attribuer à l'effet d'addition au CO pour produire le nitrile alcool, mais plutôt à l'effet toxique qui devient faiblement perceptible sur les ferments d'origines diverses.

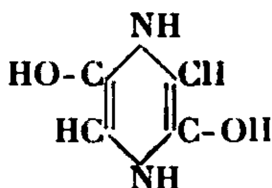
On en vient à penser que le composé produit dans la réaction est trop stable pour que celle-ci puisse continuer après la transformation du groupe fonctionnel ; ce dernier sera seulement le point de départ d'un dédoublement, mais jamais un immobilisateur permanent de l'enzyme. Il devient absolument nécessaire de trouver la forme dans laquelle la molécule du substratum se décomposera après que le groupe carbonyle se sera uni au groupe amino, en constituant de la sorte une substance instable. L'unique solution qui se présente aujourd'hui est l'énolisation possible des peptides par leurs liaisons.



par laquelle leur capacité de réaction augmente, alors que leur stabilité diminue, phénomène extensible aux dicétopipérazines, capables de se convertir dans les diols correspondants :



Dicétopipérazine.



2.5-Dioxypipérazine.

En conséquence, la soudure au carbonyle et l'énolisation seront des faits séparés en vertu desquels la molécule albuminoïde se décompose spontanément par les groupes énoliques, ses amino-acides venant à se scinder. C'est à cela que se réduirait finalement la thèse de Liebig et Nägeli à propos du mouvement communiqué aux chaînons qui n'interviennent pas directement dans la combinaison avec le groupe chimique du ferment, thèse remplacée aujourd'hui par celle fondée sur la déformation des orbites des électrons, ou par celle appuyée sur la superposition de champs électriques de charge entre le ferment et le substratum.

Quoique dans l'exposé d'Euler et de ses collaborateurs, le carbonyle n'apparaisse pas uni sous forme de base méthylénique semblable à celle de Schiff, il est probable qu'il en est ainsi comme il découle de l'épreuve indirecte à laquelle Waldsmicht-Leitz a soumis le processus de la peptolyse de la glycylglycine par l'érepsine, en le comparant avec celui de condensation du glucose par ce peptide ; les courbes de p_H coïncident exactement, et cette coïncidence est encore plus notable si l'on considère la grande influence que l'acide borique exerce sur les deux processus mentionnés.

L'hydrolyse peut s'effectuer sur une substance dépourvue du groupe NH^2 et, par conséquent, la combinaison comme base méthylique est impossible, mais il ne faut pas pour autant abandonner une idée qui peut rendre d'utiles services, ni renoncer à une antre explication. Euler lui-même est co-auteur d'une théorie dite des deux affinités en vertu de laquelle l'enzyme s'unit aux peptides albuminoïdes par deux groupes haptophores, dont l'un est vraisemblablement le NH des liaisons, comme le prouve l'expérience faite par Balls et Köhler au laboratoire de Waldsmicht-Leitz, relativement à l'influence de groupes acides, NO^2 par exemple, sur le changement de caractère de l'imine et sur l'hydrolyse du peptide qui la contient.

En outre, quelques dérivés carbonylés se prêtent, par leurs valences secondaires, à la formation de combinaisons définies et relativement stables avec des substances non aminées : phénols, éthers, acides biliaires, antipyrine, etc. Ils forment aussi des composés d'addition avec l'acide nitrique par leur liaison avec l'oxygène du carbonyle, comme dans les nitrates d'aldéhyde benzoïque, d'acétophénone, et, hydrolysables conformément à une réaction d'équilibre. Ces produits d'addition carbonylés entrent dans la catégorie des précombinaisons de Reddelien, lesquelles suffisent pour produire la superposition des champs de charge entre le ferment et le substratum, et provoquer la scission d'une molécule.

Il n'en serait pas ainsi s'il y avait à proximité du carbonyle une

liaison conjuguée, parce qu'alors la combinaison serait d'une plus grande solidité et qu'il n'y aurait aucune décomposition possible.

Il est probable que la cause d'inactivité de quelques ferments a son origine dans ces conditions de structure et de position de leurs groupes fonctionnels, et il ne paraît pas impossible que l'intervention des activateurs consiste en ce que, par leur liaison avec le ferment et avec le substratum, ils fournissent un groupe chimique qui facilite la précombinaison ou l'état antérieur à celui du bouleversement interne de la molécule, signe précurseur de sa destruction.

L'idée de ce que le groupe carbonyle puisse déclencher un phénomène chimique, comme groupe actif soit de l'enzyme soit du substratum, gagne de jour en jour plus de terrain. Murray (4) en a repris l'étude sous le second des deux aspects et a obtenu des données qui confirment celles d'Euler et les miennes. Il se dégage des expériences récentes de l'investigateur américain quelques données qui facilitent l'interprétation des relations qu'il est possible d'établir entre la constitution du substratum et l'accessibilité des ferments ; l'une d'elles est excessivement curieuse et se rapporte, comme celles exposées antérieurement, à la présence du carbonyle dans les substances hydrolysables par la lipase. Le groupe en question facilite l'accessibilité du ferment, le phénomène venant à s'annuler lorsque le carbonyle se convertit en oxime au moyen de l'hydroxylamine, mais il peut se reproduire quand le carbonyle se transforme par l'hydrogène en groupe alcoolique secondaire. Il faut remarquer que ce n'est pas seulement le groupe fonctionnel qui est indispensable pour la combinaison chimique, puisque les parties non polaires de la molécule jouent un rôle de la plus haute importance, d'où il s'en suit une manière d'expliquer la raison pour laquelle les lipases de diverses origines diffèrent entre elles dans leur action.

La relation précédente est une preuve démonstrative de l'assertion de Blagoveschenscki qui soutient que la spécificité des protéases est un phénomène chimique.

Dans ce genre de recherches on ne saurait omettre de citer l'étude des réactifs dans les dédoublements produits par des microorganismes : l'un des antécédents que je dois signaler dans cette question se trouve contenu daus une série de travaux de Jacoby qui a montré que le *Bacillus Proteus* vit dans des milieux de différentes compositions chimiques sans produire d'uréase (ferment transformateur de l'urée en carbonate d'ammonium), mais que si l'on ajoute aux composants du milieu nutritif dans lequel vit le germe, de la *l*-leucine provenant de l'ovo-albumine (non de la leucine synthétique, racémique) ce germe produit par contre immédiatement de l'uréase. La *l*-leucine agit si spécifiquement qu'avec d'autres amino-acides, tels que la glycine, l'alanine et la tyrosine, la formation d'uréase ne se réalise pas. En opposition avec un phénomène de si haute importance, Jacoby lui-même étudia l'in-

(4) *Biochem. Journ.*, t. 23, p. 293.

fluence que la *l*-leucine pourrait avoir dans les transformations provoquées sur les sucres par le *Bacillus coli*, et il obtint des résultats opposés à ceux qu'il avait obtenus avec le *B. Proteus*; la *l*-leucine empêche la fermentation des sucres, et malgré cela cet investigateur soutint que l'enzyme est constitué par des chaînes d'amino-acides séparées du corps de la molécule protéidique, et que l'une d'elles est la *l*-leucine, indispensable pour l'uréase.

En accord avec le fait que les cellules isolées élaborent des ferments en s'adaptant à l'alimentation qu'on leur procure dans les milieux de culture, je décrirai des expériences que j'ai réalisées en 1925 avec mon collaborateur le Dr Garmendia (5) au sujet de la formation de peroxydase et de catalase dans des liquides de compositions chimiques différentes, dans lesquels on fait développer le *Bacillus coli*. Je mettais dans ces milieux de culture de constitution minérale déterminée, une substance productrice d'énergie, un sucre, et comme source d'azote un amino-acide. J'ai obtenu comme résultat définitif que la plus grande production de catalase avait lieu dans les séries de tubes dans lesquels il y avait du lévulose et de l'asparagine, produisant 95 cm^3 d'oxygène pour 2 cm^3.de culture, tandis qu'avec le saccharose on n'en recueillait que 10 cm^3; il faut toutefois signaler, comme fait contradictoire avec celui de la formation d'uréase, que, parmi les amino-acides, la *l*-leucine ne provoque pas la formation de catalase.

La constance des résultats tant dans le milieu aérobie que dans les tubes privés de l'oxygène de l'air, et avec toutes sortes d'activateurs, a été grande; le lévulose a été le glucide grâce auquel le dégagement d'oxygène avec de l'eau oxygénée à 10 0/0 a été le plus considérable. D'autres glucides se sont comportés médiocrement, et l'un d'entre eux, le saccharose, d'une manière absolument inefficace; comme il n'y a point de groupe fonctionnel typique dans ce sucre, il a fallu se décider pour une interprétation favorable à la présence du carbonyle dans le glucide. Le groupe fonctionnel CO ne s'exclue pas quand il y a d'autres substances qui peuvent contribuer à sa production; ainsi par exemple, si l'on ajoute à un milieu peptoné de la cystine, de la taurine ou du taurocholate de sodium, le mannitoi peut remplacer le lévulose.

L'hypothèse carbonylique de la catalase n'est pas incompatible avec celle de Warburg, dans laquelle le fer doit intervenir forcément, ni avec l'analyse d'Hellström sur l'hépatocatalase dans laquelle il trouve aussi que le fer forme partie d'un complexe dans lequel existe une porphyrine. Il est évident que les catalases qui proviennent d'animaux sont distinctes de celles provenant de plantes, comme il arrive avec d'autres ferments, et c'est ce qui explique pourquoi les unes ne forment point d'anticorps qui entravent l'action d'autres dont la structure chimique est différente.

Tout ce qu'il y a d'expérimental touchant la constitution du ferment ou du substratum gravite autour du groupe carbonylique, en raison de la facilité avec laquelle il peut réagir avec des

(5) *Anales de la Sociedad Española de Fisica y Quimica*, t. 21, p. 22.

groupes NH^2, parfois de la part de l'enzyme, et d'autres fois de la part de la matière à détruire : ce sont là deux aspects opposés car, lorsque le COH sera l'initiateur dans le ferment, il ne devra pas l'être dans le substratum.

Le fait d'attribuer au groupe carbonyle la capacité pour toutes les mutations dont on le suppose initiateur est une conception exagérée, même dans l'hypothèse d'en utiliser les valences secondaires pour des liaisons diverses : les peroxydases sont des glucosides et leur fonction va de pair, dans une certaine mesure, avec l'hypothèse carbonylique; les protéases du suc intestinal contiennent aussi le groupe CO et leur pouvoir hydrolytique s'écarte de celui des peroxydases.

Seul le premier des deux faits reste bien démontré, c'est dire la nature glucosidique des peroxydases, laquelle pourrait servir pour mettre en connexion des phénomènes biologiques qui offrent entre eux une certaine ressemblance, telle que la production d'hémolyse au moyen des saponines, autres substances à structure de glucoside. La comparaison des courbes d'hydrolyse d'esters monométhyliques des acides azélaïque et sébacique par la lipase du foie avec celles obtenues par Northrop pour le dédoublement des protéines par la trypsine a conduit Wertenbruck et ses collaborateurs à admettre l'existence de certaines analogies entre les groupes chimiques qui provoquent les hydrolyses d'esters et de composés carbo-imidiques.

Reconnaître l'existence d'un fait, c'est en utiliser les applications, de là, nous nous trouvons en face d'un certain processus de combinaison découvert par Marston et employé comme moyen d'obtenir de la pepsine, et applicable à l'érepsine et à la papaïne, fondé sur ce que les colorants phénaziniques, en particulier la safranine, s'unissent aux ferments mentionnés et produisent des combinaisons dissociables. En considérant le phénomène dans l'ordre des analogies, les protéases peuvent s'unir avec les bases phénaziniques, et par conséquent, avec les protéines, l'azote servant de liaison; mais il est clair que dans cette union le carboxyle de ces dernières doit intervenir ; d'où il s'en suit que le groupe chimique qui provoque la réaction est acide, d'accord en celà avec l'observation que quelques ferments intestinaux agissent sur les groupes basiques de la molécule protéidique.

Cette opinion ne pourrait jamais signifier l'exclusion du groupe CO essayé dans de nombreux travaux expérimentaux, bien qu'il y ait des observateurs, tels que Rona, qui nient l'intervention du radical précité. Dans des conditions brutales d'expérimentation, comme celles dans lesquelles Panzer s'est placé dans ses études relatives à l'action de l'acide chlorhydrique sur la diastase, cet auteur ne voit pas de raison pour éliminer le carbonyle; il pense plutôt que la cause de l'inactivité du ferment réside dans l'aptitude polymérisante de l'acide par rapport à l'aldéhyde et dans la formation d'anhydrides.

S'il est facile d'admettre pour les ferments hydrolytiques l'existence d'un groupe spécifique déterminé, provoquant la réaction, on ne saurait en dire autant des ferments synthétiques dus en pre-

mier lieu aux travaux de E. Bourquelot et de ses disciples Bridel et Hérissey, relatifs à des glucosides avec synthéases de plantes, comme extension de la synthèse de l'acide hippurique par un enzyme rénal. Il n'y a pas non plus la moindre trace d'un groupe fonctionnel initiateur de la réaction synthétique, ni de la production d'isomaltose par la levure, ni des plastéines par le ferment lab.

Le ferment universel.

Il est curieux de remarquer que dans les ferments découverts au début on ait observé une variété d'actions faisant présumer l'existence, déjà énoncée par Fodor (6), d'un ferment universel, avec une grande variété de groupements fonctionnels qui catalysent les diverses actions chimiques spécifiques des enzymes.

On a soupçonné la présence dans le suc gastrique, de deux ferments distincts dont l'activité se développerait dans des milieux de concentrations différentes en ions hydrogène, à savoir : la pepsine qui agit dans un liquide acide, et le ferment lab, ou coagulase, qui réagit dans un milieu légèrement alcalin. C'est précisément par suite de la surprise que l'on a éprouvée en constatant que ce ferment se comportait de trois manières différentes, qu'a surgi l'idée exposée par Nencki et Sieber qu'il s'agissait là d'une substance chimique douée d'actions distinctes localisées dans les chaînes latérales. La conduite différente de la chymosine secrétée par les animaux jeunes et par les adolescents fortifialt l'opinion d'admettre des chaînes latérales qui supposent des changements quantitatifs pendant la croissance de l'animai. C'est là l'origine de la molécule géante qui, ainsi que l'a écrit Oppenheimer, est une idée nullement sympathique à la chimie moderne. Outre cette coagulase, Phyllips-Weide, Tons et Osonka estiment comme très probable l'existence dans le suc gastrique d'un enzyme déméthoxylant. On peut aussi admettre celle d'un ferment synthétique qui provoque la formation de plastéines.

La sécrétion pancréatique produit quatre actions bien distinctes : la diastasique, la protéolytique — avec ses variantes d'aminopolypeptidases, érepsine, cathepsine, etc. —, la lipolytique et l'hydrolysante du lactose.

Dernby a pu reconnaître dans l'autolysat de tissus animaux et de quelques levures trois ferments différents qui remplissent leur fonction dans des milieux de p_H appropriés ; ce sont : une pepsiuase, une peptidase et une tryptase, toutes trois distinctes de celles des sucs digestifs.

L'émulsine des amandes est apte à réaliser l'hydrolyse de plusieurs glucosides : l'arbutoside, le salicoside, l'hélicoside, le prulaurasoside, etc., par la β-disaccharase et par la β-glucosidase ; à décomposer le lactose et aussi le raffinose en saccharose et en galactose à l'aide de la galactoraffinase, autant de ferments que Willstätter a mis en évidence et dont l'actine dépend de très légers changements dans la concentration d'hydrogène. En outre, l'apti-

(6) Das Ferment probleme, 1922, p. 63.

tude de l'émulsine à dédoubler le nitrile mandélique est connue depuis longtemps.

La zymase de la levure de bière, origine de la fermentation alcoolique classique, provoque un ensemble de transformations des genres les plus divers.

Enfin, le ferment dit de Galvialo (7), tiré du sang, représente l'activité des diastases, lipases, protéases et coagulases. On réunit d'ordinaire les enzymes ci-devant mentionnés avec le complément du sang : peut-être est-ce là un mélange duquel ces enzymes peuvent se séparer, mais le fait que quelques expérimentateurs n'aient rien pu prouver à l'encontre de ce qu'en a écrit l'auteur me fournit un motif d'utiliser l'ensemble enzymatique de Galvialo, comme argument en faveur de ma thèse, puisqu'il est favorable à l'établissement d'une molécule complexe dans laquelle, autour d'un noyau, il existe différentes fonctions chimiques spécifiques, représentatives de chaque activité particulière.

Ces six groupes de ferments à actions des plus éloignées font penser à l'existence probable d'une molécule unique qui réalise la catalyse de toutes les transformations représentées dans chacun des enzymes existant dans les groupes. Il est certain que dans l'un ou l'autre de ces groupes il a été possible, grâce aux méthodes d'adsorption et d'élution de Willstätter, d'isoler les enzymes correspondant à plusieurs des actions qu'ils réalisent ; mais il est parfaitement logique de supposer la faculté de détacher du tronc de la molécule les diverses branches qui représentent les activités isolées de chacune d'elles par l'influence des réactifs qui, même étant presque inertes, sont cependant capables de séparer de la molécule mère instable d'autres branches plus petites d'une activité relativement spécifique. L'examen attentif des procédés le démontre d'une manière décisive, en particulier en ce qui se rapporte à la saccharase, qui, par des élutions répétées, se dépouille du tryptophane et se réduit à 1/8 de son poids primitif, sans que son activité en soit excessivement diminuée. Un cas de ce genre est celui de la peroxydase, qui perd d'une manière progressive du fer et des glucides, tout en conservant ses propriétés primitives. Il ne faut pas perdre de vue que le succès de la méthode semble résider dans les perfectionnements et les soins de l'autolyse, au cours de laquelle toutes sortes de réactions s'effectuent, provoquant la libération de groupes de glucides et de molécules d'amino-acides. Dans les essais du produit qui en résulte, il semble que le ferment se conduise d'une manière plus active; mais comment peut-on garantir que dans l'adsorption, le ferment n'ait pas été dépouillé de sa gangue naturelle, ni que des agents inhibiteurs ou atténuants de son action spécifique ne s'en soient séparés? Il n'est pas possible de préjuger si dans les phénomènes protéolytiques de l'autolyse il s'est détruit une molécule qui réunissait toutes les qualités du ferment universel comme ensemble actif et œuvre de l'activité propre de la vie.

(7) Über proteolytische Fermente im Serum, FALKENHAUSEN, *Biochem. Zeitsch.*, t. 185, p. 334.

Plusieurs investigateurs ont affirmé que les insulines les plus actives se forment quand on abandonne le pancréas à l'étuve pendant quelques jours; et un autre groupe de biologistes français a observé un fait de ce genre en laissant les capsules surrénales dans le vide sulfurique durant 24 heures, au cours desquelles la richesse en adrénaline s'accroît.

Que peut-il arriver pendant ce temps, sinon des mutations propres de l'autolyse? Malgré la délicatesse des procédés d'obtention, l'insuline est accompagnée d'une substance que l'on croit synergique et qui provoque dès le premier moment une hyperglycémie que ne produisent point les insulines cristallisées, parce que durant les opérations de cristallisation, elles se dépouillent du produit en question, lequel possède des qualités biochimiques antagonistes et faisait probablement partie de l'ensemble naturel glucolytique existant dans l'îlot.

Sans prétendre que la suppression de beaucoup d'enzymes ait uniquement son origine dans les transformations profondes qu'engendre l'autolyse, il convient d'exposer quelques phénomènes intéressants qui prouvent la faible résistance qu'offrent plusieurs enzymes aux variations de température, d'où l'on peut déduire des changements de structure de la molécule catalysatrice. Parmi les divers ferments qui accompagnent l'érepsine intestinale, il y en a un, doué de la faculté de décomposer les polypeptides qui contiennent de l'azote de proline à l'extrémité de leur chaîne : c'est là un ferment d'une si grande instabilité, que celle-ci ne se manifeste par son énergie que dans les préparations liquides d'érepsine et cesse d'être active dans celles qui ont été soumises à la dessiccation.

C'est à l'action simultanée des phénomènes autolytiques qu'il faut attribuer la destruction de quelques ferments, aujourd'hui hypothétiques, mais dont les actions sont indubitables. Pendant de longues années j'ai travaillé sans succès à l'isolement de quelques enzymes qui doivent réaliser l'hydrolyse de composés existant dans la nature. Dans les végétaux se trouvent des éthers oxydes méthyliques et avec ceux-ci coexistent les phénols correspondants : il n'en coûte pas d'admettre qu'il y ait un catalyseur apte à souder un groupe méthyle à la cupréine pour former de la quinine, à la céphéline pour constituer de l'émétine, et à l'anol, le chavicol et la résacétophénone pour produire respectivement de l'anéthol, de l'estragol et du paeonol. Il est également vraisemblable qu'il existe un autre enzyme ayant des aptitudes à hydrolyser le composé produit, car on ne sait lequel des deux produits, l'éther-oxyde ou le phénol, a été formé en premier lieu par la nature. En supposant que ce soit l'éther-oxyde, il y aurait un ferment semblable à ceux qui hydrolysent les méthylglucosides et qui doivent causer la formation d'alcool et de phénol. Je l'ai recherché en vain (8) dans des matières de provenance animale, testicules, ovaire et estomac, dans divers végétaux, dans des graines et des feuilles de plantes de la même famille botanique ou de familles voisines, et dans différentes émulsines, bien que Friedrichs ait constaté la destruction de la mor-

(8) Revista de la R. Academia de Ciencias de Madrid, 1919.

phine par l'*Aspergillus ostianius*, et celle de la codéine par l'*A. niger*, et que Czapeks ait reconnu la faculté que possèdent d'autres espèces d'*Aspergillus* de vivre sur la quinine.

Sans plus de succès j'ai recherché la présence de ferments cyclisants qui produisent des composés à anneaux homo- et hétéro-cycliques que Tschirch avait entrevus dans sa cyclokléiase imaginaire. Ni dans les plantes formatrices d'inosite — elles sont très nombreuses — et de quercite, qui le sont moins, ni dans la levure de bière, en me servant des techniques anciennes et des modernes, il ne m'a été donné de réussir à trouver ce que je recherchais avec tant d'insistance.

Ce n'est que dans le processus de la fermentation alcoolique avec du suc de levure exempt de cellules que C. Neuberg a réussi à percevoir l'influence d'un enzyme qui soude la molécule de l'aldéhyde benzoïque avec celle de l'aldéhyde acétique pour produire l'acyloïne correspondante : $C^6H^5.CHOH.CO.CH^3$.

On n'est pas non plus arrivé à isoler l'enzyme producteur de la fermentation butylénoglycolique des sucres, qui doit être la même que celle causée par la carboligase avec réduction immédiate de l'acétoïne primitivement formée $CH^3.CHOH.CO.CH^3$.

Je n'ai pu réussir, en 1919, à isoler le ferment condensateur des aldéhydes ci-devant mentionnés par les groupes COH et CH^3 pour produire de l'aldéhyde cinnamique en utilisant beaucoup de plantes et diverses préparations qui effectuent *in vivo* des synthèses analogues et sont très fréquentes dans le règne végétal.

Ces faits prouvent que, dans les manipulations en vue de l'isolement, certains groupes disparaissent auxquels on peut attribuer les catalyses de plusieurs réactions, ou qui s'inhibent peut-être par isomérisation de ces groupes dans la molécule complexe du ferment.

Il est en réalité exagéré de supposer l'existence d'un seul ferment quand on a reconnu la spécificité des grands groupes, mais il peut y en avoir un hydrolytique pour des albuminoïdes, glucides, graisses, esters en général et amides, car il existe des données, comme celles de Wertenbruch, qui appuient l'hypothèse d'un groupe chimique commun aux protéases et aux lipases.

Supposons une molécule avec plusieurs groupes fonctionnels placés dans un noyau ou dans une chaîne ouverte de grande longueur, capables de réagir chacun avec son activité fonctionnelle spécifique : il est possible d'imaginer un ferment qui contienne les groupements chimiques nécessaires pour catalyser diverses transformations. L'hypothèse d'un noyau est plus logique, car celui ci résiste davantage aux transpositions intraorganiques que la chaîne ouverte. On alléguera, à l'encontre de l'idée énoncée, que toutes les fermentations induites par cette grande molécule apparaîtront subitement, mais il n'en est pas ainsi, et cela pour plusieurs raisons : 1° parce que, dans le cas le plus simple, il existe seulement un substratum qui, par des transformatious successives, donne naissance aux substances qui devront se décomposer par le ferment ; 2° parce que chaque réaction a besoin d'un milieu approprié, de même que chaque phénomène catalytique implique des cou-

ditlous spéciales de préparation; même dans les fermentations provoquées par des germes vivants, comme celle du fromage, que je choisis comme la plus vulgaire, tous les germes n'agissent pas simultanément: les premiers laissent le terrain préparé pour que d'autres, jusqu'alors inertes, développent leur activité en se trouvant dans un milieu approprié; 3° parce que quelques actions en empêchent d'autres, comme il en est des positions des composés organiques : il existe un antagonisme marqué des dérivés *ortho* et *para* par rapport au *méta*, ce qui fait soupçonner que, dans certaines positions, il existe un groupe capable d'induire une action en excluant une autre.

En outre, tous les groupements fonctionnels coexistant dans une chaîne ou dans un anneau ne se révèlent pas de la même manière en présence des réactifs; le chlore, en chaîne latérale, n'a pas la même importance que celui uni au carbone dans le noyau benzénique. Si l'influence de l'empêchement stérique devient perceptible dans une molécule organique d'une simplicité relative, elle doit se faire remarquer dans une autre plus grande qui contient les groupes convenables aux fermentations ; on sait bien que les halogènes ne se fixent pas sur les liaisons éthyléniques quand il se trouve dans la molécule des groupes à caractère électro-négatif, tels que le carboxyle, les groupes sulfonique ou nitrile: par contre, si l'hydrogène des deux premiers groupes est remplacé par un radical alcoolique, le brome ou l'iode sont fixés par les carbones de la double liaison. Pour l'hydrogène, l'estérification est superflue, puisqu'il s'additionne sur les acides éthyléniques, lait qui prouve une franche action inhibitrice des carboxyles sur la fixation d'halogène sur les carbones unis par double liaison.

Hors du rayon d'action des ferments et en cherchant toujours la plus grande ressemblance dans l'aspect chimique, je désire commenter un cas observé par Christie et Henner relativement au dédoublement en leurs énantiomorphes des acides racémiques dérivés du diphényle, pour confirmer l'idée de Bell et Henyon au sujet de la théorie de l' « obstacle », celui-ci empêchant l'anneau d'adopter la forme coplanaire. Ces auteurs distinguent les groupes qu'ils appellent « obstacles » pour former des combinaisons diastéréo-isomères et ceux qui sont séparables en énantiomorphes avec des alcaloïdes actifs: quinine, cinchonine, etc., cas que je trouve assimilable aux précédents

La complexité de la molécule n'est pas incompatible avec l'action catalysatrice, parce que beaucoup de composés organiques, la pipéridine entre autres, catalysent aussi des condensations.

La labilité n'est pas non plus un inconvénient pour l'interprétation proposée: les ferments résistent à des températures inférieures à 100°; à plus de 100° les uns se détruisent rapidement, d'autres non. On mentionne fréquemment que beaucoup de composés organiques subissent des transformations chimiques qui les rendent peu aptes à beaucoup de changements; quelques dérivés *cis* se transforment en dérivés *trans*; il y en a qui subissent la tautomérie céto-énolique, d'autres la transposition analogue à celle de Beckmann ou à la benzidinique; il en est d'autres aussi, comme

le cyanate d'ammonium, qui se convertissent en urée; d'ailleurs, ils ne sont pas rares ceux qui s'oxydent facilement par l'oxygène de l'air et l'on peut passer de la sorte en revue une grande variété de substances organiques dans lesquelles, pour des causes distinctes, les groupements respectifs changent de position; comme exemples les plus saillants nous citerons les groupes sulfoniques, les liaisons éthyléniques et acétyléniques. Quant aux ferments, il suffit de rappeler que quelques-uns sont détruits par trituration, comme il en est de la pepsine qui atténue ses qualités peptonisantes relativement aux protéides : dès lors on ne saurait invoquer la raison de la labilité contre l'hypothèse d'une molécule compliquée par divers groupes fonctionnels et des chaînes d'amino-acides.

Le noyau de la partie active de la molécule du ferment universel peut être un hydrocarbure de grand poids moléculaire, un cholestène par exemple, comme producteur de substances aussi nettement biologiques que le cholestérol et les acides biliaires. En outre, d'après les travaux de Troensegaard, les globulines contiennent un groupe prostétique de cholestérol ; de sorte qu'un cholestène, ou un autre carbure qui est en relation avec cet alcool, semble être le plus approprié pour expliquer les dérivations indiquées. Avec une telle complication, il est possible de produire beaucoup de dérivés dans les substitutions de l'hydrogène par divers groupes, et un nombre considérable d'isomères représentant de nombreux catalyseurs des transformations biochimiques.

En considérant la variété de ferments qui existent dans les tumeurs et la constitution des substances carcinogéniques trouvées dans les goudrons, et une autre d'un aussi haut poids moléculaire que le phénanthrène et ses analogues, il y a lieu de signaler comme noyau un hydrocarbure cholesténique ou semblable au chrysène, également carcinogénique. Par surcroît, il reste dans ces carbures des liaisons non saturées et qui sont susceptibles de fixer de l'oxygène, en formant des moloxydes qui contribuent à la production de systèmes oxydants biochimiques aussi abondants que les ferments protéolytiques dans les cellules carcinomateuses.

En dernière analyse, quelques-unes des vitamines, la vitamine D se rapporte à l'ergostérol qui est un stimulant ou plutôt un catalyseur de beaucoup d'actes et de fonctions essentiels à la vie et qui unit à sa filiation de stérol, au dire de Sexton, un caractère de cétone non saturée révélé dans l'une ou l'autre de ses réactions colorées : la digitaligénine aglycone du digitaloside, susceptible par irradiation d'acquérir des propriétés vitaminiques, est une lactone voisine de l'acide cholalique ; le prégnandiol et des produits similaires considérés comme des hormones sont aussi des stérols : il n'y a donc aucune raison de douter d'une relation de telle nature, tant que les observations ne se multiplieront et ne démontreront l'existence de faits en opposition avec ce qui a été exposé. Rien ne s'oppose dans les idées actuelles de considérer comme noyau du ferment universel le carotène, carbure bicyclique d'une structure complexe et non encore bien connue, parce que c'est là une substance qui, *in vivo*, se convertit en vitamine A; il est abondant dans la nature, s'isole en même temps que la chlorophylle et pos-

sède un isomère, le lycopène, également très répandu dans les végétaux.

Quels groupes peut-on renfermer dans l'un quelconque des carbures proposés comme utiles pour les catalyses biochimiques? La réalité démontre que ces groupes ne sont pas nombreux; de préférence c'est le CO qui, d'après les recherches consignées plus haut, est un facteur important dans plusieurs ferments hydrolytiques et se trouve commun à la saccharase, à l'érepsine et aux lipases. Le groupe carboxylique semble aussi nécessaire dans quelques protéases, de même que le groupement amine est indispensable dans d'autres. Les deux groupes acide et basique ne sont vraisemblablement pas isolés, peut-être s'insèrent-ils en formant une chaîne d'amino-acides; c'est pourquoi Jacoby a jugé indispensable dans les uréases l'existence de la *l*-leucinc, et que d'autres investigateurs jugent de même en ce qui concerne le tryptophane pour la saccharase, qui équivaut à l'existence d'une alanine complexe. La présence d'une ou de plusieurs chaînes d'amino-acides justifierait la disparition d'une partie des propriétés de la grande molécule, parce que, lorsqu'on cherche à inactiver la saccharase avec de l'aldéhyde, toute l'activité hydrolytique ne disparaît pas, de même que, dans le cas de la toxine diphtérique les beaux travaux de Ramon ont prouvé que, par suite de l'action du formol, la toxicité s'atténue alors que la propriété immunisante persiste, découverte qui peut être étendue à d'autres processus immunologiques chez beaucoup de bactéries, pour lesquelles le formol en empêche quelques-uns et en exalte d'autres.

Quoique jusqu'à présent l'on n'ait attribué de chaîne peptidique à aucun ferment, il est probable que non seulement les amiuoacides se trouvent situés dans le noyau de la molécule, mais qu'il en existe quelques-uns formant des peptides simples, opinion fondée d'ailleurs sur le caractère de diastase attribué aux albumoses et sur l'action hydrolytique de l'iminobenzoate d'éthyle et de la glycylgiycine. Il est évident que ce fait ne contredit point la présence des amino-acides hétérocycliques, l'histidine, la proline et l'oxyproline qui possèdent des groupes NH sans enchaînement carboimidique leur permettant de se combiner avec le carbonyle, combinaison qui peut avoir lieu parce que les estérases en agissant sur le butyrate d'éthyle sont entravées par certaines lactones, la coumarine et la santonine entre autres, dans lesquelles le carbonyle lactonique réagit avec une certaine indépendance.

En réalité, les groupes fonctionnels que l'expérimentation a signalés jusqu'à présent comme intéressant les effets catalytiques des ferments sont au nombre de quatre: CO, NH^2, NH et COOH; ils sont peut-être en nombre suffisant, en y ajoutant ceux de chaînes latérales, pour produire les modifications nécessaires dans la constitution de la substance à dédoubler, en tenant compte des isoméries que les groupes et les chaînes peuvent occasionner en changeant de position. Ces changements, à leur tour, pourraient expliquer les divers modes de spécificité des groupes d'enzymes, en relation avec les différentes concentrations en hydrogène, de même qu'une acidité phosphorique différente explique la sépa-

ration des isomères de la cyclohexanone an moyen de la semicarbazide, en reproduisant de la sorte, avec la technique de Michaël, celles d'autres investigateurs qui ont recherché divers ferments avec de légères variantes dans l'acidité.

Ces changements de position sont accompagnés des modifications qu'implique le voisinage ou l'éloignement des liaisons conjuguées qui empêchent ou exaltent la réactivité, et qui, à leur tour, sont influencées par la nature du colloïde auquel se trouve unie la partie définie de la molécule.

Il ne serait pas illogique d'interpréter les différences entre phyto et zooferments par des isoméries de position de groupes et de chaînes latérales.

Après avoir traité du noyau, des groupes fonctionnels et des chaînes de ce qu'on pourrait considérer comme partie active ou groupe prostétique de la molécule enzymatique, bien qu'avec des données expérimentales insuffisantes, il reste encore à déduire les formes de liaison et la position des substituants, mais c'est là une question prématurée qui s'éclaircira avec le temps.

Comme on pourra en juger par l'exposé que je viens de faire, il n'a pas été dans mon intention de constituer une molécule théorique qui explique une diversité de réactions, parce qu'il n'y a pas encore assez de travaux probants à ce sujet; ce n'est là, quelque hardi qu'il soit, qu'un essai d'orientation sous quelques aspects, mais seulement un essai, sans trace de dogmatisation. Si Berzélius sur un terrain semblable à celui des ferments, dans la catalyse chimique pure, a renoncé à formuler des hypothèses, à plus forte raison pourrait-on en faire abstraction lorsqu'il s'agit des mystères de la vie; mais renoncer à l'examen d'ensemble des travaux de tant de laboratoires dans le but de construire des théories, reviendrait à ne pas s'intéresser à l'étude des agents dont dispose la nature pour régler les actes vitaux, et ne pas utiliser de nouveaux instruments de travail qui facilitent des acquisitions plus transcendantales en vue d'arriver à la connaissance des enzymes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 116. — Détermination des chaleurs latentes internes de vaporisation des liquides; par MM. N. de KOLOSSOWSKY et I. S. MEGÉNINE.

(1.7.1931.)

Les chaleurs de vaporisation des liquides peuvent être mesurées au moyen de deux méthodes différentes : par vaporisation directe du liquide dans un calorimètre, ou bien inversement par condensation dans un calorimètre d'un courant de vapeurs saturées. Regnault a utilisé les deux méthodes, en appliquant la première dans le cas de liquides volatils et la seconde pour les substances à point d'ébullition élevé. Mais après les travaux de M. Berthelot la seconde méthode est devenue la plus courante grâce à l'introduction d'un appareillage calorimétrique fort simple et très commode. Par conséquent la plus grande partie des valeurs expérimentales des chaleurs latentes de vaporisation des liquides a été déterminée par la seconde méthode et se rapporte généralement aux températures voisines de la température d'ébullition sous la pression atmosphérique normale.

Dans le présent travail on a utilisé la première méthode, mais les liquides ont été évaporés dans le vide, sans effectuer aucun travail extérieur de dilatation. Donc les mesures ont porté directement sur les chaleurs latentes internes de vaporisation :

$$q = AT^2(v_g - v_l)\frac{d}{dT}\left(\frac{p}{T}\right) = \lambda - Ap(v_g - v_l) \qquad (I)$$

où q est la chaleur latente interne spécifique de vaporisation, λ la chaleur latente totale spécifique de vaporisation, p la pression extérieure λ, v_l et v_g les volumes spécifiques du liquide et de sa vapeur saturée à la température donnée.

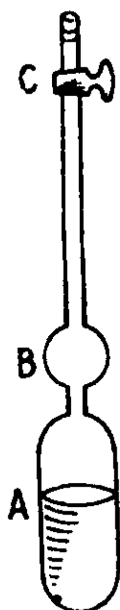
Toutes les expériences ont été effectuées à des températures inférieures au point d'ébullition du liquide. Dans ces conditions les volumes spécifiques des liquides sont très petits par rapport à ceux des vapeurs saturées et ces dernières obéissent approximativement aux lois des gaz parfaits. Donc, on peut poser que :

$$q = \frac{ART^2}{M} \cdot \frac{d}{dT} ln\left(\frac{p}{T}\right) = \lambda - \frac{ART}{M} \qquad (II)$$

où M est le poids moléculaire de la vapeur saturée. Ainsi on pourra, d'après la valeur expérimentale trouvée de la chaleur latente interne de vaporisation (q), calculer aussi la valeur de la chaleur latente totale de vaporisation (λ) à la température donnée T.

Les mesures ont été effectuées dans un calorimètre adiabatique. Le liquide étudié a été placé dans le récipient A (voir *figure*) et l'air a été évacué au moyen d'une pompe à huile jusqu'à dispari-

tion complète de dégagement des bulles. On ferme alors le robinet C, on pèse le récipient et on l'introduit dans le calorimètre chauffé préalablement jusqu'à la température voulue. La pompe à vide fonctionne d'une manière continue pendant toute la durée de l'expérience qui était, suivant la nature du liquide et la température, de 15 à 100 minutes. L'abaissement de la température a été mesuré au moyen d'un thermomètre de Beckmann et l'expérience a été terminée quand cet abaissement atteignait environ 1° ou 2°. Alors on fermait le robinet C et le récipient A a été pesé de nouveau. Vu



l'absence complète de bulles d'air l'évaporation du liquide dans le vide s'effectue toujours très tranquillement à partir de la surface sans donner lieu au phénomène d'ébullition turbulente. Le régime adiabatique a été maintenu au moyen de courants d'eau froide et chaude et la différence entre la température du liquide calorimétrique et celle de l'enveloppe extérieure ne dépassait jamais ± 0,05°.

La chaleur latente interne de vaporisation a été calculée suivant la formule :

$$q = \frac{(G \cdot c + g' \cdot c' + W)\Delta t - k\tau\theta}{g} \qquad (III)$$

où G représente la quantité d'eau contenue dans l'enceinte calorimétrique, soit 1000 grammes environ; c la chaleur spécifique de l'eau à la température donnée, calculée d'après la formule de Dieterici : $C_p = 0,9983 - 0,0001037t + 0,000002073t^2$; g le poids du liquide évaporé durant l'expérience; g' le poids du liquide restant après la fin de l'expérience dans le récipient A; c' la chaleur spécifique du liquide étudié sous pression constante; W la valeur en eau du calorimètre égale à 46; Δt l'abaissement de température observé, et $k\tau\theta$ un petit terme de correction dont l'introduction devient nécessaire à cause du phénomène de conductibilité thermique des tiges des deux thermomètres, de l'agitateur et du goulot du récipient A qui sortent partiellement du calorimètre et dérangent par cela le régime adiabatique parfait; (τ est la durée de l'expérience en minutes; θ la différence entre la température du calo-

rimètre et celle du milieu ambiant et k un coefficient empirique numériquement égal à 0,144.)

Pour la vérification de la méthode, nous avons mesuré à plusieurs températures les chaleurs latentes internes de vaporisation de l'eau et comparé les données obtenues avec les chiffres interpolés suivant les tables de Schüle et de Moliier. Les résultats de cette comparaison sont indiqués dans le tableau I :

TABLEAU I.

t	q observée	q suivant Schüle	Différence en 0/0	q suivant Moliier	Différence en 0/0
21°37	558,7	551,2	+ 1,36	551,2	+ 1,36
21,86	551,0	550,9	+ 0,02	550,9	+ 0,02
23,48	549,6	549,8	— 0,04	549,7	— 0,02
31,79	541,8	544,7	— 0,53	544,4	— 0,47

Ainsi, si l'on ne tient pas compte de la première donnée (pour $t = 21°,37$), les écarts calculés ne dépassent pas $\pm$ 0,5 0/0, et il faut encore tenir compte de ce que l'eau, possédant une tension superficielle considérable, s'évapore relativement très lentement et par conséquent donne lieu à des erreurs beaucoup plus considérables que la plupart des autres liquides.

Les chaleurs spécifiques des liquides étudiés ont été calculées d'après les formules linéaires d'interpolation de forme suivante : $C_p = a + bt$ avec des coefficients numériques indiqués dans le tableau II :

TABLEAU II.

Liquide	Formule	a	b
Alcool isobutylique..............	C^4H^9OH	0,65	—
Chloroforme.....................	$CHCl^3$	0,1772	0,000101
Tétrachlorure de carbone........	CCl^4	0,21	—
Benzène.........................	C^6H^6	0,3780	0,001384
Toluène.........................	$C^6H^5.CH^3$	0,3940	0,00107
Ethylbenzène....................	$C^6H^5.C^2H^5$	0,3788	0,001
Pyridine........................	C^5H^5N	0,3933	0,0005845

Attendu que la grandeur de g' est toujours suffisamment petite, le terme $g'c'$ est également de peu d'importance et les inexactitudes possibles dans les chaleurs spécifiques c' ne peuvent avoir aucune influence sur la valeur de q calculée d'après la formule (III)

Les résultats des mesures des chaleurs latentes internes et totales de vaporisation sont réunis dans le tableau III ;

TABLEAU III.

Liquide	t	q	Mq	λ	$M\lambda$
Eau	21,37	558,7	10065	591,1	10650
—	21,86	551,0	9928	583,6	10514
—	23,48	549,6	9902	582,3	10491
—	31,79	541,8	9762	575,5	10368
Alcool isobutylique	26,79	168,3	12467	176,3	13063
— —	33,90	165,7	12279	174,0	12889
— —	39,04	160,7	11903	169,0	12523
Chloroforme	26,02	59,7	7127	64,7	7722
Tétrachlorure de carbone	24,30	48,0	7381	51,8	7972
— —	26,30	47,9	7371	51,8	7966
— —	30,60	47,5	7304	51,4	7907
— —	40,46	46,7	7181	50,7	7804
Benzène	23,37	99,5	7764	107,0	8353
Toluène	26,87	95,6	8804	102,1	9400
—	31,97	94,4	8694	101,0	9300
—	36,41	93,2	8578	99,9	9193
—	36,97	93,1	8569	99,8	9185
—	42,85	91,7	8440	98,5	9068
Ethylbenzène	26,20	87,7	9305	93,3	9900
Pyridine	23,10	129,6	10246	137,1	10834
—	28,90	120,5	9526	128,1	10126

La totalité des valeurs expérimentales trouvées et connues antérieurement pour les chaleurs latentes totales de vaporisation du

TABLEAU IV.

Auteurs	t	λ observée	λ moyenne	λ calculée
Kolossowsky et Megénine	26,87	102,1	102,1	102,1
— —	31,97	101,0	101,0	100,9
— —	36,41	99,9	99,9	99,9
— —	36,97	99,8	99,8	99,8
— —	42,85	98,5	98,5	98,5
Mathews, Ramsdell et Thompson	109,66	86,5	86,5	86,2
Nagornow et Rotinjanz	110,2	86,2	86,2	86,2
Brown	110,8	87,4		
Marshall et Ramsay	110,8	86,8	85,9	86,0
Schiff	110,8	83,6		

toluène peut être exprimée au moyen de la formule suivante: $\lambda = 108,7 - 0,26t + 0,0005t^2$, dont la vérification est donnée dans le tableau IV.

Pour l'alcool isobutylique on trouve la formule d'interpolation linéaire suivante : $\lambda = 188,8 - 0,466t$, qui se vérifie comme suit :

TABLEAU V.

Auteurs	t	λ observée	λ calculée
Kolossowsky et Megénine	26,79	176,3	176,3
— —	33,90	174,0	173,0
— —	39,04	169,0	170,6
Mathews, Ramsdell et Thompson...	106,84	138,25	139,0
Louguinine..........................	107,5	134,3	138,7
Brown..............................	108,2	138,4	138,4

Les données numériques ci-dessus sont puisées dans les Tables de Landolt, Börnstein, Roth et Scheel (5e édition) et dans les Tables Annuelles des Constantes et données numériques de chimie, de physique, de biologie et de technologie (vol. I-VII).

(Taschkent. Laboratoire de chimie physique de l'Université de l'Asie Moyenne.)

N° 117. — Généralités sur l'analyse indirecte; par M. E. RINCK.

(3.7.1931.)

L'analyse quantitative indirecte ne possède pas la faveur des chimistes. Bien que son exécution ait l'avantage d'être commode et rapide, son manque de précision lui fait toujours préférer des méthodes de séparation directes. On ne peut se passer d'analyse indirecte, si ces méthodes n'existent pas ou si elles sont défectueuses. On doit donc prévoir l'application de la méthode indirecte pour l'analyse de mélanges composés par des corps à propriétés très rapprochées. Par suite de leurs analogies la séparation chimique des constituants sera forcément incomplète.

Tel est le cas pour un mélange de sels de potassium, de rubidium, et de caesium. Aucune méthode précise permettant la séparation analytique de ces cations n'est connue. Certes on peut extraire d'un tel mélange des sels de potassium, de rubidium et de caesium purs, mais on ne peut le faire quantitativement. Dans un tel cas l'application d'une méthode indirecte paraît tout à fait indiquée. Par exemple on pourrait faire les trois déterminations suivantes :

(1) Poids des chlorures; (2) Chlore total (3) Poids des sulfates on bien : (1) Poids des chlorures; (2) Poids des chloroplatinates; (3) Poids des sulfates.

Or lorsqu'on met le problème en équation on constate qu'il n'a pas de solution, c'est-à-dire le système des trois équations obtenues est indéterminé. Je vais démontrer que cette propriété est commune à tous les systèmes à plus de deux inconnues.

Soient x, y, z, le nombre de molécules des métaux M_1, M_2, M_3 présents dans le mélange. Ayant des propriétés analogues, l'action d'un agent chimique va être la même sur chacun des trois métaux. Un acide R_1H va donc former les sels R_1M_1, R_1M_2, R_1M_3. Supposons que l'on transforme successivement le mélange en sels de l'acide R_1H, puis de R_2H et enfin de R_3H. Soient P_1, P_2 et P_3 les masses respectives des mélanges obtenus. On peut écrire :

$$x(M_1 + R_1) + y(M_2 + R_1) + z(M_3 + R_1) = P_1$$
$$x(M_1 + R_2) + y(M_2 + R_2) + z(M_3 + R_2) = P_2$$
$$x(M_1 + R_3) + y(M_2 + R_3) + z(M_3 + R_3) = P_3$$

Pour qu'il y ait solution unique, il faut que le déterminant Δ du système de gauche soit différent de zéro :

$$\Delta = \begin{vmatrix} M_1 + R_1 & M_2 + R_1 & M_3 + R_1 \\ M_1 + R_2 & M_2 + R_2 & M_3 + R_2 \\ M_1 + R_3 & M_2 + R^3 & M_3 + R_3 \end{vmatrix}$$

Or, on sait qu'on ne change pas la valeur d'un déterminant lorsqu'on retranche des éléments d'une colonne les éléments d'une autre colonne. Retranchons la troisième colonne de la première et de la deuxième, on obtient :

$$\Delta = \begin{vmatrix} M_1 - M_3 & M_2 - M_3 & M_3 + R_1 \\ M_1 - M_3 & M_2 - M_3 & M_3 + R_2 \\ M_1 - M_3 & M_2 - M_3 & M_3 + R_3 \end{vmatrix}$$ ce que l'on peut écrire :

$$\Delta = (M_1 - M_3)(M_2 - M_3) \begin{vmatrix} 1 & 1 & M_3 + R_1 \\ 1 & 1 & M_3 + R_2 \\ 1 & 1 & M_3 + R_3 \end{vmatrix} = O$$

puisqu'un déterminant est nul lorsque deux rangées parallèles sont égales ou proportionnelles.

Il est aisé de voir que la même démonstration est valable pour un système comprenant plus de trois inconnues. Elle s'applique également dans le cas où, dans une opération, on ne déterminerait pas le poids Pn du mélange des sels RnM_1, RnM_2....., mais où l'on doserait la masse totale de l'anion Rn contenue en Pn (Dosage du chlore total dans l'exemple pratique cité). Enfin elle est encore rigoureuse dans les cas où la propriété du mélange étudiée n'est pas le poids, mais toute autre grandeur physique (pouvoir rotatoire, conductibilité).

Par contre l'analyse indirecte d'un mélange binaire est possible.

Deux déterminations quelconques donnent toujours un système d'équations admettant une solution unique. En effet, on a avec les mêmes notations :

$$x(M_1 + R_1) + y(M_2 + R_1) = P_1$$
$$x(M_1 + R_2) + y(M_2 + R_2) = P_2$$

Pour qu'il y ait solution, il faut que :

$$\Delta = \begin{vmatrix} M_1 + R_1 & M_2 + R_1 \\ M_1 + R_2 & M_2 + R_2 \end{vmatrix} \neq O$$ en opérant comme ci-dessus :

$$\Delta = \begin{vmatrix} M_1 - M_2 & M_2 + R_1 \\ M_1 - M_2 & M_2 + R_2 \end{vmatrix} = (M_1 - M_2) \begin{vmatrix} 1 & M_2 + R_1 \\ 1 & M_2 + R_2 \end{vmatrix} =$$

$$= (M_1 - M_2)(R_2 - R_1) \neq O$$

En appelant analyse indirecte une méthode qui consiste à transformer de la même façon tous les constituants d'un mélange et de mesurer après chaque transformation la variation d'une même propriété du mélange, variation égale à la somme des variations de cette propriété des constituants, j'ai donc mis en évidence qu'ane telle analyse est impossible lorsque le nombre des constituants dépasse deux.

Ce fait que j'ai découvert lors de l'analyse d'un mélange de ClK, ClRb, ClCs n'est pas nouveau. C'est M. Fages y Virgili (1) qui en 1910 a attiré l'attention sur l'indétermination d'un système à plus de deux constituants. Dans son travail il démontre qu'à l'aide de deux déterminations, on peut calculer le résultat de la troisième (2). Dans un système à 3 équations il n'y a donc en réalité que deux indépendantes, d'où indétermination. Pourtant l'auteur semble croire que par un moyen qu'il n'indique pas, on peut arriver à trouver trois équations à trois inconnues indépendantes (3). Ce n'est possible que dans le cas où dans une équation au moins, il y a une inconnue égale à zéro; c'est-à-dire qu'on ait effectué une opération chimique qui élimine directement un constituant.

La démonstration par les déterminants que j'ai trouvée bien avant d'avoir eu connaissance du travail de M. Virgili, a l'avantage d'indiquer clairement la condition pour que le système admette une solution. En effet pour que Δ ne soit pas nul, il suffit que dans une transformation le cation M_3 par exemple ne se combine pas au même reste acide R que M_1 et M_2. Cela veut dire qu'il faut effectuer une séparation chimique de façon à obtenir des mélanges partiels contenant au maximum deux constituants.

Aucun des traités de chimie analytique que j'ai pu consulter ne semble connaître l'impossibilité de faire une analyse indirecte d'un complexe à plus de deux constituants. Au contraire, on est induit à croire qu'une telle méthode est parfaitement possible, mais qu'elle n'est pas recommandable à cause des erreurs méthodiques notables qu'elle présente (4). C'est pour relever cette erreur fondamentale que j'ai cru bon de publier le présent mémoire.

(1) Virgili, *Revista Real Academia Ciencias ;* Madrid, 1910, vol. 9, p. 83 et 219.

(2) Traduction allemande : *Sammlang chem.-technischer Vorträge*, 1911, vol. 16, p. 64.

(3) *Idem*, p. 66.

(4) P. ex. Küster, *Rechentafeln für Chemiker*, Leipzig, 40, édit. 1929, p. 216.

N° 118. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones. (6e mémoire). Méthylation de la β-méthylcyclohexanone inactive; par MM. R. CORNUBERT et R. HUMEAU.

(7.7.1931.)

Dans un précédent mémoire (1), nous avons résumé cette étude de la méthylation de la β-méthylcyelohexanone inactive; nous allons développer ici la partie expérimentale.

350 gr. de cétone ont été diméthylés par la méthode de A. Haller à l'amidure de sodium en utilisant le sulfate de méthyle comme agent d'alcoylation et en opérant au sein de l'éther anhydre (500 cm^3 d'éther pour 100 gr. de cétone). Toutes les observations précédemment relatées à propos de l'α-méthylcyclohexanone (2), pourraient être répétées ici; nous ne donnerons par suite pas de détails. Nous insisterons cependant sur ce fait que, dès la première alcoylation, nous avons ici encore observé la formation de produits diméthylés.

Le fractionnement des produits ainsi engendrés a fourni d'une part des produits de méthylation, d'autre part des produits de condensation (8 0/0 environ). Les produits de méthylation de point d'ébullition inférieur à 175°, constitués en grande partie par la cétone inaltérée et aussi, pour une certaine quantité, par le dérivé monométhylé, ont été soumis à un nouveau traitement. Finalement nous avons isolé les portions suivantes, mélanges de produits méthylés en α ou α' par rapport au carbonyle que nous appellerons fractions de diméthylation :

A) Eb. = 172-176°......	73 gr.	C) Eb. = 180-190°......	47 gr.
B) Eb. = 179-182°......	23	D) Eb. = 187-191°......	11

Nous avons de plus réalisé des monométhylations.

Cette étude sera décrite d'après le plan suivant :

I. Détermination de la constitution des produits de méthylation

A. Etude des fractions de diméthylation.

B. Etude des fractions de monométhylation.

II. Identification des substances engendrées par l'aldéhyde benzoïque au cours de la précédente détermination de constitution.

A. Préparation des différentes cétones pures.

B. Condensation des cétones pures avec l'aldéhyde benzoïque.

III. Phénomènes d'orientation lors de la méthylation de la β.α'-diméthylcyclohexanone.

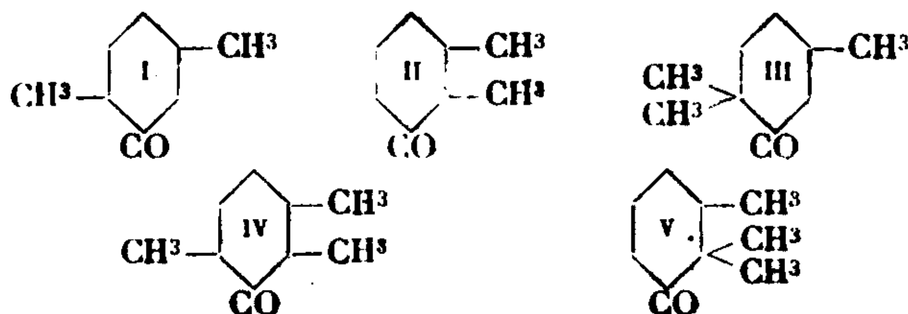
IV. Essai de décèlement de phénomènes d'orientation différents lors de la disodation de la β-méthylcyclohexanone.

1. — *Détermination de la constitution des produits de méthylation.*

Nous rappellerons que les cétones susceptibles de se former soit au cours de la monométhylation, soit pendant la diméthylation, sont :

(1) R. Cornubert et R. Humeau, ce *Bull.*, 1931, p. 1233.

(2) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.* 1927, t. 41, p. 368.



les cétones I, II et IV pouvant seules, dans les conceptions actuelles, comporter des formes stéréoisomères. Les quatre premières ont déjà été décrites mais il n'en a été préparé que les oximes ou semicarbazones; l'action de l'aldéhyde benzoïque n'avait jamais retenu l'attention. Par contre la cétone V n'est pas connue.

A. — *Etude des fractions de diméthylation.*

Cette étude a été poursuivie d'abord par oximation, ensuite par condensation avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

a) *Essais par oximation.* *Identification de la β.α'-diméthylcyclohexanone I et de la β.α'.α'-triméthylcyclohexanone ou pulénone III.*

Nous avons essayé de séparer la β-méthylcyclohexanone et la ou les cétones monométhylées à l'aide du bisulfite de sodium, nous basant d'une part sur de précédentes séparations effectuées au moyen de ce réactif (2), d'autre part sur un renseignement donné par Leser (3) d'après lequel la cétone I (sous sa forme active il est vrai), engendre lentement sa combinaison bisulfitique.

Il n'en a malheureusement pas été ainsi; la portion 172-176° (A), épuisée au bisulfite de sodium, a laissé un résidu de 18 gr. passant de 170 à 179° qui, par oximation réalisée par ébullition d'une solution alcoolique de cétone avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium, n'a pas donné de cristaux par précipitation par l'eau. Après épuisement à l'éther, dessiccation, élimination du solvant et distillation, l'oxime isolée a laissé apparaître au bout d'un mois quelques cristaux qui se sont développés lentement. Après purification dans l'alcool, ils ont fondu à 93°,5, point de fusion de l'oxime de la pulénone.

La portion B (179-182°), traitée de la même manière, a donné 11 gr. de combinaison bisulfitique dont nous avons régénéré 2^{gr},5 de liquide passant entre 166 et 174°. Cette cétone, soumise à un essai d'oximation dans les conditions qui viennent d'être indiquées, a conduit à une oxime fondant à 108-109°, même après mélange avec l'oxime de la β.α'-diméthylcyclohexanone I. Le résidu d'épuisement au bisulfite, représentant 14 gr. de matière passant de 176 à 184°, a fourni une oxime fondant à 93°,5; la pulénone était ainsi de nouveau caractérisée.

(3) Leser, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, t. 28, p. 199.

Essai d'identification de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone IV. — Cette recherche a porté sur la portion D dont le point d'ébullition (187-191°) et la densité (0,9097 à 15°) étaient très voisins de celui et de celle accordés à cette cétone. Une partie de cette portion, soumise à l'oximatlon dans les conditions précédentes, n'a pas fourni de cristaux, mais le fractionnement du produit obtenu a conduit à une portion supérieure qui est restée liquide et possédait une odeur très nette d'oxime ; la recherche de l'azote dans cette substance a donné un résultat positif; même après plusieurs mois d'abandon, il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux.

Il faut d'ailleurs noter que les auteurs qui, avant nous, s'étaient intéressés à la cétone IV, avaient également obtenu une oxime liquide; nous avions pensé qu'ils avaient pu se trouver en présence d'un mélange de stéréoisomères et nous avons par suite tenté cette caractérisation, avec l'espoir d'atteindre un isomère défini, ce qui ne parait pas s'être produit.

b) *Essais par condensation avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.*

Cette deuxième étude a porté sur les portions C et D.

1. *Etude de la portion C* (Eb. = 180-190°).

Après un traitement mécanique de 5 benres avec une solution de bisulfite de sodium pour éliminer au maximum les homologues inférieurs, ce qui ne nous a pas fait isoler la moindre trace de précipité de combinaison bisulfitique, il nous est resté 38 gr. de matière (au lieu de 47) bouillant de 178 à 188°. La totalité de cette substance, comptée comme pulénone pure qui bout à 183°, a été mélangée à la quantité équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé, soit 29 gr. Ce mélange, refroidi à — 15°, a été saturé d'acide chlorhydrique. Au moment de la saturation il s'est présenté sous l'aspect d'un liquide mobile de coloration rouge brome. Après 48 heures d'abandon la teinte est restée la même mais la consistance est devenue plus visqueuse.

Après le traitement classique par une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis par une solution alcaline alcoolique, nous avons obtenu les portions suivantes (sous 14 mm.) :

75-100 (surtout 75-77°) ..	23 gr.	210-240°	6 gr.
100-180	quelques gouttes	240-262	1
180-210 (surtout 184-190).	26	Résidu	2

De la *portion 75-100* nous avons éliminé l'aldéhyde inaltéré par battage mécanique avec un grand excès de bisulfite de sodium : il est resté 13 gr. de cétone passant de 164 à 171°.

La *fraction 180-210* représentait la ou les combinaisons benzylidéniques des cétones mises en œuvre. Abandonnée à l'air elle s'est prise assez rapidement en masse. Après de multiples cristallisations dans l'alcool, il en a été isolé plusieurs corps, et tout d'abord un composé fondant à 88-89° (6gr,8); c'est le moins soluble et le plus abondant. Il représente la combinaison benzylidénique de

la pulénone mais ce corps renfermait des traces de chlore. Cette benzylidénique, préparée avec la pulénone pure régénérée de son oxime, fond en effet à 90°; une épreuve de mélange de ces 2 corps a conduit au point de fusion 89-90°.

A côté de la benzylidènepulénone, en poussant la purification des produits les plus solubles, nous avons, isolé en petite quantité 3 autres corps, dont nous n'avons pu, faute de matière, déterminer la nature et la composition ; nous ne savons donc pas s'il s'agit de composés définis; nous pouvons simplement dire que les points de fusion ont été amenés à valeur fixe. Ces 3 corps sont les suivants :

1° Une substance fondant à 109-109°,5 (0gr,6). Elle contenait du chlore en quantité appréciable ; aussi avons-nous pensé qu'il s'agissait de chlorhydrate de benzylidènepulénone ayant échappé à l'action de la potasse alcoolique; un point de fusion à l'épreuve du mélange avec ce chlorhydrate obtenu d'autre part, fondant à 106°, a produit un abaissement de cette constante; au-dessous de 100° le mélange des 2 corps était déjà liquide. Il ne s'agit pas non plus du chlorhydrate de benzylidène-β.α.α-triméthylcyclohexanone (cétone V) car il n'a pas été possible de le préparer à partir de cette benzylidénique (v. le 9e mémoire, p. 1515).

2° Une substance fondant à 73° (0gr,5). L'analyse de ce corps a conduit à une composition différant notablement de celle d'une combinaison benzylidénique et se rapprochant, au contraire, de celle d'un dérivé oxybenzylidénique. Trouvé : H 0/0, 8,30; C 0/0, 76,80 th. p. β-méthyl-α'-oxybenzylcyclohexanone $C^{14}H^{18}O^{2}$: H 0/0, 8,25; C 0/0, 77,06. Cette substance contenait une trace de chlore.

3° Un corps fondant à 56-57° (0gr,75). Il contenait des traces de chlore et présentait une légère teinte jaune ; cette dernière était peut-être due à des traces de résine, car ce corps très soluble dans l'alcool froid, a été extrait des portions les plus solubles. Son analyse (H 0/0, 8,72 et 9,17, C 0/0, 80,36 et 80,81) ne nous a pas permis de trouver le moindre rattachement; d'ailleurs étant donné les circonstances d'isolement, il n'est pas certain du tout qu'il s'agisse d'un corps pur.

Les *portions 210-240 et 240-262* représentent la ou les « combinaisons tétrahydropyroniques » de certaines cétones contenues dans le mélange en expérience. Ces corps d'aspect vitreux ont été traités par l'alcool bouillant; par refroidissement, des cristaux se sont déposés. Ceux-ci, repris par l'alcool chaud, se sont divisés en 2 portions, l'une A (2gr,2) assez soluble dans l'alcool froid et très soluble dans l'alcool bouillant, l'autre B (0gr,8), très peu soluble dans l'alcool froid et peu soluble dans l'alcool bouillant.

Après une série de purifications, le corps A a fondu à 133-137° et a conservé ce point de fusion par mélange avec l'une des combinaisons tétrahydropyroniques fondant à 133-137° engendrée par la β.α'-diméthylcyclohexanone I.

Le corps B a fondu à 190-195° et s'est révélé identique, par fusion à l'épreuve du mélange, avec la combinaison tétrahydropyronique engendrée par la β.α.α'-triméthylcyclohexanone IV.

Analyse. Trouvé : H 0/0, 7,79; C 0/0, 82,15. — Calculé pour $C^{23}H^{26}O^{2}$; H 0/0, 7,78; C 0/0, 82,63,

Reprise de la cétone non combinée.

Les 13 gr. de cétone non combinée lors de la première condensation, ont été de nouveau traités par 10 gr. d'aldéhyde benzoïque conformément au mode opératoire décrit précédemment. La distillation finale, réalisée sous 20 mm., a fourni une portion de tête importante, 10 gr. passant jusqu'à 110°, puis 2 gr. d'une matière distillant de 110 à 220, enfin 1 gr. de résidu. La portion de tête, battue au bisulfite de sodium, a laissé 5 gr. de cétone, quantité tout à fait anormale. La deuxième fraction, reprise à l'alcool bouillant, a fait isoler 1gr,2 de benzylidènepulénone fondant à 88-89°. Dans l'ensemble il a été obtenu 8 gr. de benzyiidènepulénone pure contre 0gr,8 de combinaison tétrahydropyronique de β.α.α'-triméthyleyclohexanone. La substitution dissymétrique domine donc ici encore.

Les 5 gr. de cétone non combiuables ont été traités par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium en milieu alcoolique à l'ébullition. Par précipitation par l'eau, 3gr,5 d'oxime brute cristallisée ont été isolés. Après purification dans l'alcool, le point de fusion s'est stabilisé à 120-120°,5 ce qui ne correspond à aucune valeur connue. Nous n'avons pu réaliser qu'un dosage d'azote qui a conduit au nombre 8,53 0/0, une oxime de β-méthyl-orthotriméthylcyclohexanone exigeant 8,28; ce serait l'oxime de la β-méthyl-αα'α'-triméthylcyclohexanone d'après ce qui vient d'être établi relativement à la nature des composés orthodiméthylés.

2. *Etude de la portion D* (Eb. = 187-191°).

5 gr. de cétone (1 mol.) ont été condensés avec 3gr,5 de benzaldéhyde (1 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique. A cause de la petitesse de la quantité de matière mise en œuvre, les produits non condensés ont été éliminés par entraînement à la vapeur: les produits de condensation ont été ensuite séparés en deux portions, l'une passant avant 230° sous 20 mm., l'autre de 230 à 270°. De la première nous avons isolé des cristaux de benzyiidènepulénone fondant à 88-89°; de la seconde nous avons retiré un corps peu soluble dans l'alcool bouillant, fondant à 193-196°, qui s'est révélé identique à la combinaison tétrahydropyronique de la β.α.α'-triméthylcyclohexauone IV.

B. — *Etude des produits de monométhylation.*

Lors de nouveaux essais de méthylation ayant pour but l'extraction de produits purs à partir des produits d'alcoylation, nous avons examiné la composition des produits provenant d'une monométhylation, afin d'essayer de caractériser les produits de diméthylation de cette première alcoylation, et aussi de reconnaître une cétone α ou α'-monométhylée autre que celle déjà décelée. Notre étude a porté sur 109 gr. de produits de monométhylation passant de 175 à 190°, surtout de 178 à 185°.

Cette substance, traitée d'abord par un excès de bisulfite, a fourni 130 gr. de combinaison bisulfitique à côté de 35 gr. de cétone

non combinée passant de 178 à 186°, avec palier important de 178 à 180°.

Ce résidu de 35 gr. (1 mol.) a été condensé avec 26gr,5 d'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ce qui a fourni un liquide rouge brome qui a conservé une certaine fluidité. Le fractionnement final sous 20 mm. a donné :

Jusqu'à 150°.......	13 gr.	215-245°....	5 gr.
150-215°...	28	245-270°....	9

La *portion 150-215*, liquide jaune fluide, représente la ou les combinaisons benzylidéniques formées. Abandonnée pendant plusieurs mois à l'air, elle n'a pas déposé de cristaux; plus exactement quelques vagues germes ont apparu pendant l'hiver mais ont disparu au printemps.

En vue d'obtenir un dérivé cristallisé, 10 gr. de cette benzylidénique ont été condensés à froid en milieu alcoolique avec les quantités correspondantes de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium fondu. Nous avons laissé en contact pendant 1 mois en agitant fréquemment. Par précipitation dans un grand excès d'eau, une masse spongieuse s'est formée; après un premier lavage à l'alcool elle pesait 1gr,8; par cristallisation dans ce solvant nous en avons extrait 0gr,7 d'un corps fondant à 220-221°,5 dont l'analyse a conduit à une teneur en azote de 15,32 0/0; une semicarbazone de benzylidène-β.α'-diméthylcyclohexanone $C^{16}H^{21}ON^3$ exigerait 15,49 0/0, celle de benzylidène-β-méthyl-ortho-diméthylcyclohexanone 14,73 0/0; il est donc malaisé de conclure avec certitude à l'une ou à l'autre de ces 2 semicarbazones. Nous dirons simplement que cette substance n'est pas la semicarbazone de la benzylidènepulénone car elle fond à 158°,5-159° (voir plus loin) et que la benzylidénique liquide engendrée par la β.α'-diméthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique, condensée avec la semicarbazide dans les mêmes conditions, n'a pas donné de cristaux. Il faut noter cependant que la semicarbazone de la benzylidènepulénone peut se présenter en formes isomères.

Les *portions 215-245 et 245-270*, corps vitreux, par reprise à l'alcool bouillant, ont fait isoler :

1° Une petite quantité (0gr,6) d'un corps très soluble dans l'alcool froid, fondant à 106°,5-107°; il s'est révélé identique, par fusion à l'épreuve du mélange, avec une autre combinaison tétrahydropyronique F. 103-107° engendrée par la β.α'-diméthylcyclohexanone I.

2° Une notable quantité (5gr,6) d'un corps moins soluble que le précédent dans l'alcool froid, mais encore très soluble à chaud et fondant à 133°,5-137°; après mélange avec la combinaison tétrahydropyronique de la β.α'-diméthylcyclohexanone F. 133-137° à laquelle il a déjà été fait allusion, le point de fusion n'a pas changé.

3° Des cristaux fondant autour de 170°; ils ont été extraits de la portion la plus insoluble, mais nous n'en avons pas eu suffisamment pour poursuivre leur purification. Ils doivent représenter la combinaison tétrahydropyronique de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone IV.

Nous verrons pins loin ce qu'il faut penser de la présence possible d'autres cétones monométhylées.

II. *Identification des substances engendrées par l'aldéhyde benzoïque.*

Aucun des produits de condensation engendrés par l'aldéhyde benzoïque n'ayant été préparé jusqu'ici, nous avons dû isoler diverses cétones soit en les extrayant des produits de méthylation, soit en lés préparant par d'autres méthodes, et étudier en particulier leur condensation avec l'aldéhyde benzoïque.

A. — *Préparation des différentes cétones à l'état de pureté.*

a) *Préparation à partir des produits de méthylation.*

De ces produits nous avons cherché à extraire la pulénone III et la β.α'-diméthylcyclohexanone I.

1. *Extraction de la pulénone.*

Nous avons utilisé 69 gr. de cétone brute, préalablement battue au bisulfite, passant de 180 à 185° ($d_{18} = 0,9016$; $n_D^{18} = 1,4479$). Cette cétone a été transformée en oxime au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine par chauffage au reflux en milieu alcoolique en présence d'acétate de sodium fondu. Nous avons ainsi obtenu 39 gr. d'oxime brute, et, après de multiples cristallisations dans l'alcool, 23 gr. d'oxime pure fondant à 93°,5 dont l'hydrolyse, très aisément réalisée par ébullition avec l'acide sulfurique à 10 0/0, a donné la pulénone; elle présentait les constantes indiquées dans la première colonne du tableau suivant :

	Wallach (4)	Auwers (5)
Eb = 182-184°	183°	68° sous 15 mm.
$d_{24} = 0,8871$..........	$d_{21} = 0,8925$	$d_4^{20} = 0,8890$
(soit $d_{21} = 0,8903$)....		
$n_D^{24} = 1,4432$..........	$n_D^{21} = 1,4451$	
(soit $n_D^{21} = 1,4447$)....		
R. M. trouvée 41,8 ...		
théorie 41,6....		
Oxime...............	F. 94°	
Semicarbazone.......	F. 169-170°	F. 176-177°

Recherche simultanée d'autres cétones. — Dans le but d'améliorer le rendement en l'oxime précitée, nous avons épuisé à l'éther les eaux d'essorage de l'oxime brute, et avons récupéré ainsi :

a) Un liquide distillant à une température inférieure à 120° sous 17 mm. contenant la cétone non combinée.

b) 26 gr. d'un liquide sirupeux passant autour de 120° sous la même pression. Avec les plus grandes difficultés nous avons pu en retirer quelques grammes d'oxime cristallisée fondant à 93°,5, constituée par conséquent par l'oxime de la pulénone. Les 19 gr. d'oxime restante ont été hydrolysés; après plusieurs distillations fractionnées de la cétone mise en liberté nous avons obtenu 7 gr de cétone passant de 182 à 188° dont les constantes $d_{18} = 0,9053$;

(4) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1896, t. **289**, p. 355.
(5) AUWERS, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1798.

$n_D^{18} = 1,4503$ ne correspondent plus à celle de la pulénone. Par condensation de cette substance avec le benzaldéhyde nous n'avons pu caractériser que la benzylidènepulénone (6 gr. de benzylidé-uique). Le résidu de distillation des produits de condensation, très chargés en résines, n'a pas laissé déposer de cristaux, même après plusieurs reprises à l'alcool, et la trop petite quantité de matière n'a pas permis de le distiller. Nous n'avons donc pas obtenu de combinaison tétrahydropyronique.

Notre liquide initial semble donc constitué avant tout par la pulénone, mais celle-ci serait souillée d'une impureté ne donnant pas de combinaison tétrahydropyronique et qui, par suite, pourrait être la β.α.α-triméthylcyclohexanone V.

2. *Extraction de la β.α'-diméthylcyclohexanone.*
α. *A partir des combinaisons bisulfitiques.*

Des régénérations de cétones à partir de combinaisons bisulfitiques nous ayant conduit à des rendements quelconques (en adoptant la formule des combinaisons bisulfitiques généralement admises), nous avons réalisé tout d'abord des essais comparatifs de décomposition sous l'influence de divers réactifs et avons employé à cet effet la bisulfitique de la β-méthylcyclohexanone dont nous possédions une certaine quantité. Pour chaque essai le chauffage a duré une heure. Nous avons obtenu les résultats suivants (qui sont en accord avec ceux acquis par Knœvenagel (6) qui dit que, lors de la décomposition de combinaisons bisulfitiques par les alcalis concentrés, il n'a jamais pu obtenir de rendements dépassant 55 à 65 0/0) :

Agent de décomposition	Poids de bisulfitique	Cétone isolée	Rendement
CO^3Na^2 20 0/0	15 gr.	3,5	45 0/0
CO^3Na^2 30 0/0	30	9	59
CO^3K^2 concentré	30	9	59
HONa 30 0/0	30	8	52
SO^4H^2 30 0/0	30	8	52
CO^3Na^2 en solution saturée avec entraînement à la vapeur	45	15	65

Le dernier mode opératoire, s'étant révélé le meilleur, a été utilisé pour décomposer les 225 gr. de combinaisons bisulfitiques des β-méthyl- et β.α'-diméthylcyclohexanones précédemment obtenues. Nous avons ainsi recueilli 72 gr. de cétone distillant de 170 à 175° soit un rendement approximatif de 55 0/0.

Cette cétone a été convertie en oxime par ébullition de sa solution alcoolique avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétate de sodium fondu. Après précipitation par l'eau, la cristallisation a été beaucoup plus lente que dans le cas de l'oxime de la pulénone; l'essorage n'a été réalisé qu'après plusieurs jours de repos et nous n'avons obtenu que 9 gr. d'oxime cristallisée brute.

Essai de caractérisation d'autres cétones. — De même que dans le cas de l'extraction de l'oxime de la pulénone, nous avons cherché à déterminer la nature de l'impureté entravant la cristallisation de

(6) Knoevenagel, *Lieb. Ann.*, 1897, t. **297**, p. 178.

l'oxime de la β.α'-diméthylcyclohexanone. La cétone régénérée de l'oxime liquide a présenté les caractères suivants : Eb. = 172-175°: $d_{22} = 0,9038$; $n_D^{22} = 1,4450$ soit sensiblement les constantes de la β.α'-diméthylcyclohexanone (voir plus loin); nous l'avons alors condensée avec l'aldéhyde benzoïque, mais les produits de condensation passant au niveau des benzylidéniques n'ont pas laissé déposer la moindre particule solide malgré tous les moyens mis en œuvre pour arriver à en extraire une substance cristalline. La portion supérieure n'a également pas donné de combinaison tétrahydropyronique cristallisée. (La β.α-diméthylcyclohexanone conduit à un pareil résultat; voir le 9e mémoire, p. 1515).

β. *A partir des produits de monométhylation.*

Nous sommes partis de 105 gr. de liquide distillant de 80 à 82° sous 35 mm.

Pour éliminer la β-méthylcyclohexanone n'ayant pas réagi, nous nous sommes appuyés sur les expériences de Wallach (7) qui a montré que la β-méthylcyclohexanone se condense sur elle-même sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant un chlorhydrate de β-méthylcyclohexylidène-β-méthylcyclohexanone, et sur le fait que la condensation de l'α-méthylcyclohexanone est faible dans les mêmes conditions (8) ; celle de la β.α'-diméthylcyclohexanone devait donc être négligeable.

Dans le produit d'alcoylation préalablement refroidi à — 15° nous avons par suite fait passer un courant d'acide chlorhydrique pur et sec, jusqu'à saturation. Après 29 heures de contact le liquide était coloré en jaune et légèrement plus visqueux que le liquide initial. Après traitement, d'abord par une solution saturée de carbonate de sodium, ensuite par la potasse alcoolique à 10 0/0 (20 minutes à froid puis pendant le même temps à 50°), nous avons isolé 50 gr. de cétone passant de 78 à 82° sous 25 mm. et 31 gr. de produit de condensation distillant de 160 à 172° sous la même pression. Les 50 gr. de cétone non condensée ont été transformés en oxime par la méthode déjà indiquée ; après précipitation dans un grand excès d'eau, nous n'avons pu, au bout de 5 jours, obtenir que 5 gr. d'oxime brute cristallisée. Après épuisement des eaux d'essorage à l'éther, nous n'avons récupéré que 5 gr. d'oxime cristallisée. La majeure partie de l'oxime restait donc liquide. Or, comme il sera indiqué plus loin, la séparation par le même procédé, des β-méthyl- et β.α'-diméthylcyclohexanones provenant de l'application de la méthode de Kötz à l'oxalate d'éthyle, conduit à une cétone diméthylée en β et α' donnant abondamment une oxime cristallisée. Cette oxime de β.α'-diméthylcyclohexanone d'alcoylation doit donc contenir une impureté qui peut être un peu d'oxime soit de β-méthylcyclohexanone (et cette cétone ne se serait alors pas condensée intégralement) soit de β.α-diméthylcyclohexanone II soit de β.α'-diméthylcyclohexanone I stéréoisomère, soit de pulénone III.

(7) Wallach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1595 et 2955.
(8) A. Haller et R. Cornubert, *Bull.*, 1926, t. **39**, p. 1637.

Recherche d'autres cétones. — De l'oxime liquide nous avons, par suite, régénéré la cétone afin d'essayer d'y déceler la β-méthylcyclohexanone ; une condensation avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'éthylate de sodium ne nous a pas permis d'isoler de β-méthyldibenzylidènecyclohexanone pourtant facile à reconnaître du fait de sa couleur jaune. Or cette méthode permet aisément de déceler une quantité de cyclohexanone inférieure à 5 0/0 soit dans l'α-méthylcyclohexanone (9) soit dans le cyclohexanol (10).

Nous nous sommes alors demandé si la présence d'oxime de pulénone ne serait pas la cause de la liquation de l'oxime. Nous avons par suite établi le diagramme de fusion des mélanges d'oximes de β.α'-di- et de β.α'α'- tri-méthylcyclohexanones ; la température minima de fusion ainsi observée a été de 68° pour une composition approximative de 40 0/0 de la première et de 60 0/0 de la seconde La pulénone ne suffit donc pas, à elle seule, à provoquer ce résultat, mais la présence d'une troisième cétone pourrait peut-être y faire parvenir. Or nous avons vu précédemment que, au cours de la première méthylation, il y a production d'une petite quantité de β.α.α'-triméthylcyclohexanone IV dont l'oxime est liquide. On ne peut donc ici encore pas dégager de conclusion nette relativement à la présence ou à l'absence de cétones non décelées jusqu'ici.

b) *Préparation des cétones pures par d'autres méthodes.*

1. *Synthèse de la β.α'-diméthylcyclohexanone.*

Nous avons utilisé la méthode de Kötz et Blendermanu (11) ; condensation de la β-méthylcyclohexanone avec l'oxalate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium, alcoylation par l'iodure de méthyle, et élimination du groupe oxalique. Ces auteurs ne donnant pas d'amples renseignements, voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés. Dans un mélange refroidi à —15°, de 20 gr. de β-méthylcyclohexanone et de 25 gr. d'oxalate d'éthyle, tous deux fraîchement distillés et bien exempts d'eau, on ajoute par petites portions, une solution également refroidie à — 15° d'éthylate de sodium contenant 4 gr. de sodium dans 80 cm³ d'alcool absolu. Au bout de 2 heures de contact, on chasse les 3 quarts de l'alcool sous un vide partiel. On introduit alors 26 gr. d'iodure de méthyle et chauffe au reflux jusqu'à ce que, l'iodure ayant complètement réagi, il soit nécessaire de porter l'eau du bain-marie à l'ébullition pour avoir un reflux convenable ; on prolonge le chauffage pendant 2 heures et saponifie ensuite l'éther-sel par addition d'une solution de 3 gr. de potasse dans 30 gr. d'eau. Après 1 h. 1/2 de chauffage, on entraîne à la vapeur, épuise à l'éther la partie entraînée, sèche et distille. On recueille ainsi de 16 à 19 gr. de cétones distillant de 80 à 85 sous 30 mm.

Kötz et Blendermann n'ont pas donné la moindre indication sur

(9) Essais non publiés; voir aussi v. BRAUN, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2604.

(10) R. CORNUBERT et H. LE BIHAN, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 74.

(11) KÖTZ et BLENDERMANN, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3704.

la façon dont ils ont opéré pour séparer la β-méthylcyclohexanone inaltérée et son homologue méthylé en α'. Les points d'ébullition étant trop voisins pour obtenir une séparation rigoureuse par distillation, nous avons tenté, par 3 procédés différents, d'isoler la β.α'-diméthylcyclohexanone I : traitement au bisulfite de sodium, oximation directe du mélange, enfin condensation de la β-méthylcyclohexanone sur elle-même sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Essai de séparation par le bisulfite de sodium. — Cet essai, fait en même temps que ceux par lesquels nous cherchions à isoler, par ce réactif, la β-méthylcyclohexanone dans les produits de méthylation directe, nous a donné des résultats identiques : la β.α'-diméthylcyclohexanone donne trop rapidement sa combinaison bisulfitique pour qu'on puisse utiliser ce procédé pour la séparer de la β-méthylcyclohexanone. Ici encore la β.α'-diméthylcyclohexanone a pu être caractérisée par son oxime, et dans la cétone non combinée au bisulfite, et dans la cétone régénérée de la combinaison bisulfitique.

Essai de séparation par oximation directe. — 18 gr. de mélange des 2 cétones ont été traités en milieu alcoolique par la quantité correspondante de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium fondu en chauffant au reflux pendant 6 heures; par précipitation dans l'eau il n'a été obtenu que 3 gr. d'oxime brute cristallisée (il faut noter que l'oxime de la β-méthylcyclohexanone est liquide).

Séparation par l'acide chlorhydrique. — 16 gr. de mélange des 2 cétones ont été refroidis à — 15° et traités par un courant d'acide chlorhydrique à saturation; le contact a été maintenu pendant 24 heures. Au bout de ce temps le mélange était coloré en janne et présentait une viscosité supérieure à celle du liquide initial. Après le traitement habituel nous avons isolé 9 gr. de cétone distillant de 85 à 87° sous 25 mm. et 6 gr. passant autour de 170°. De ces 9 gr. de cétone nous avons pu alors obtenir 7 gr. d'oxime brute cristallisée. Ce procédé nous ayant donné quelque satisfaction, nous l'avons éprouvé en utilisant 100 gr. de mélange des 2 cétones. Le traitement à l'acide chlorhydrique a laissé 54 gr. de β.α'-diméthylcyclohexanone brute qui, par oximation, ont donné 38 gr. de dérivé solide brut.

L'oxime pure fondant à 108-109°, obtenue par recristallisation dans l'alcool, a été très aisément hydrolysée au moyen de l'acide sulfurique à 10 0/0. La cétone ainsi isolée, a présenté les constantes suivantes :

$$Eb_{27} = 76\text{-}77^\circ \quad d_{15} = 0{,}9060 \text{ (soit } d_{20} = 0{,}9014)$$
$$n_D^{15} = 1{,}4480 \text{ (soit } n_D^{20} = 1{,}4458) \quad \text{R. M. tr. } 37{,}2 \text{ ; calc. } 37{,}0$$

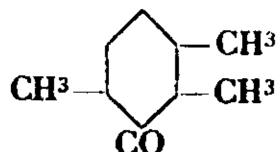
De cette cétone nous avons préparé la semicarbazone, les points de fusion donnés par les auteurs étant parfois très différents ainsi qu'il ressort du tableau suivant. Ce corps, très soluble dans l'alcool, a donné le point de fusion constant 166°,5-167° soit 168-168°,5 corr. (comparaison directe de 2 échantillons provenant de cristallisations successives).

Les constantes de notre cétoue, densité et indice de réfraction, se rapprochent nettement de celles trouvées par Wallach ; nous sommes d'ailleurs d'accord avec cet auteur pour donner à l'oxime un point de fusion de 108-109° ; de plus son point de fusion de semicarbazone (175-176°) ne diffère du nôtre que par quelques degrés, ce qui ne constitue pas un résultat anormal quand il s'agit d'une semicarbazone.

Constantes de la β.α'-diméthylcyclohexanone inactive et de ses dérivés.

	Eb	d	n_D	F. de l'oxime	F. de la semicarbazone
(12)	171-173°	0,9044 (16°)	1,4427 (16°)	Huileuse	A 155° B 122°
(13)	172-174°	0,8085 (20°)	1,4445 (20°)	»	176-177°
(14)	176°	»	»	»	»
(15)	178°	0,9025 (20°)	1,4445 (20°)	108-109°	175-176°
(16)	178° (c.)	»	»	111°	173°
(17)	176°,5 (c.)	0,9124 (16°/4)	»	»	190
(18)	176°	»	»	»	167
(19)	51/10 mm.	»	»	97-98°	»

2. *Synthèse de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone*



Cette cétone a été préparée par Zelinsky et Reformatski (20) en traitant le bromure de méthyltriméthylène par l'éther cyanopropionique en présence d'éthylate de sodium ; ils ont obtenu ainsi un nitrile qu'ils ont converti en acide triméthylpimélique qui, par distillation à feu nu sur de la chaux vive, a donné la β.α.α'-triméthylcyclohexanone. Ils lui ont trouvé les constantes suivantes : Eb. = 190-191° · $d_{18} = 0{,}9127$; ils déclarent de plus qu'elle se combine à l'hydroxylamine en donnant un composé liquide d'odeur désagréable.

Nous nous sommes adressé pour cette synthèse à 2 méthodes plus simples que celle qui vient d'être indiquée.

α) *Par condensation avec l'éther oxalique* (*Méthode de Kötz*).

Nous avons pensé tout d'abord à répéter sur la β.α'-diméthylcyclobexanone I, la méthode de Kötz déjà utilisée pour faire la synthèse de cette cétone. A cet effet, nous sommes partis de la cétone brute obtenue après condensation par l'acide chlorhydrique, de la

(12) Godchot et Bedos, *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 1648 ; 1926, t. **39**, p. 95.
(13) Kötz, Hesse et Schwartz, *Lieb. Ann.*, 1907, t. **357**, p. 202.
(14) Kötz et Schaffer, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1952.
(15) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **397**, p. 192.
(16) Skita, *D ch. G.*, 1923, t. **56**, p 2239.
(17) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1906. t. **142**, p. 555.
(18) Harding, Haworth et Perkin, *Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 1954.
(19) Kötz et Blendermann, *D. ch. G.*, t. **45**, p. 3704.
(20) Zelinsky et Reformatski, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2943.

β-méthylcyclohexanone non alcoylée. Nous l'avons condensée avec l'oxalate d'éthyle sous l'influence du méthylate de sodium (nous inspirant ainsi du mode opératoire employé par Kötz (21) pour préparer l'α.α'-diméthylcyclohexanone à partir de la cétone monométhylée), puis traitée par l'iodure de méthyle; le groupe oxalyle a été ensuite éliminé. Enfin, par un traitement au bisulfite de sodium, nous avons enlevé, autant que faire se peut, la β.α'diméthylcyclohexanone n'ayant pas réagi. Dans un premier essai, 25 gr. de cétone brute nous ont donné 4 gr. de cétone non combinable au bisulfite; dans un deuxième essai, en augmentant considérablement la durée du chauffage avec l'iodure de méthyle, il a été obtenu 7 gr. de eétone à partir de 25 gr. de cétone brute. Ces 11 gr. de matière, de nouveau agités avec un excès de bisulfite de sodium, ont donné une petite quantité d'une combinaison bisulfitique et il est resté 7 gr. d'un résidu cétonique passant de 75 à 85° sous 22 mm. Ce mauvais rendement nous a fait abandonner cette méthode.

β) *Par le dérivé oxyméthylénique de la β.α'-diméthylcyclohexanone (Méthode de Kötz et Schäffer)* (22).

Cette méthode a présenté le double avantage de fixer sûrement le nouveau groupe méthyle en position α et d'isoler très facilement la β.α'-diméthylcyclohexanone n'ayant pas réagi.

Préparation de l'oxyméthylène-β.α'-diméthylcyclohexanone. — 25 gr. de β.α'-diméthylcyclohexanone pure (I) ont été sodés au moyen de 8 gr. d'amidure de sodium au sein de 400 cm³ d'éther anhydre; après 8 heures de chauffage, le dérivé sodé presque entièrement soluble dans l'éther était formé. Dans le produit de la réaction refroidi, 25 gr. de formiate d'amyle fraîchement distillé ont été introduits par petites portions en agitant énergiquement; on agite encore de temps en temps après la fin de l'addition. Après une nuit, le produit est traité par l'eau glacée qui dissout le dérivé sodé de la combinaison oxyméthylénique. La solution éthérée renfermant la cétone inaltérée et l'alcool amylique est battue à l'eau et les solutions aqueuses réunies sont épuisées à l'éther.

La combinaison oxyméthylénique est mise en liberté par acidification par l'acide acétique de la solution refroidie, puis rassemblée à l'éther; la solution éthérée, neutralisée au carbonate de sodium, est séchée au sulfate de sodium; après élimination du solvant il est resté 12 gr. d'un liquide distillant à 94-96° sous 12 mm. dont l'analyse a donné des nombres correspondant à ceux exigés par un dérivé oxyméthylénique : Trouvé : H 0/0, 9,18; C 0/0, 69,81; th. p. $C^9H^{14}O^2$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 70,13.

Hydrogénation de l'oxyméthylène-β.α'-diméthylcyclohexanone. — Pour la réaliser nous avons utilisé le procédé indiqué par Kötz et Schaeffer pour l'hydrogénation de l'oxyméthylènementhone (23). 10 gr. de dérivé oxyméthylénique, dissous dans 50 cm³ d'alcool méthylique fraîchement distillé, ont été hydrogénés par le chlorure

(21) Kötz et Blendermann, *J. f. prakt. Chem.*, 1913, t. 88, p. 257.
(22) Kötz et Schaeffer, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 1952.
(23) Kötz et Schaeffer, *J. f. prakt. Chem.*, 1913, t. 88, p. 624.

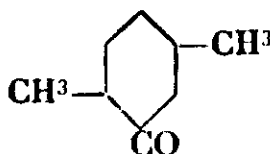
palladeux ajouté par décigramme, chaque addition étant faite lorsque la vitesse de fixation de l'hydrogène commence à devenir trop faible ; 0gr,6 de chlorure de palladium nous ont ainsi permis de fixer 3 litres d'hydrogène, c'est-à-dire sensiblement la quantité théorique. Pour éliminer les dernières traces de dérivé oxyméthylénique, nous avons, comme Auwers et Krollpfeiffer (24), traité par une solution aqueuse de permanganate de potassium à 2 0/0 jusqu'à persistance de la coloration rose. Il nous est resté finalement 7gr,2 de cétone distillant à 79-80° sous 20 mm. et présentant les constantes suivantes :

$$d_{21} = 0,9058;\ n_D^{21} = 1,4464;\ \text{R. M. tr. } 41,25;\ \text{th. } 41,57.$$

L'analyse a montré qu'il s'agissait bien d'une triméthylcyclohexanone. Trouvé : H 0/0, 11,46; C 0/0, 76,75; th. p. $C^9H^{16}O$: H 0/0, 11,43; C 0/0, 77,14.

B. — *Condensation des cétones pures avec l'aldéhyde benzoïque.*

β.α'-*Diméthylcyclohexanone*



a) *Sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — 15 gr. de cétone pure régénérée de sou oxime (1 mol.) ont été condensés avec 12gr,6 d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé (1 mol.) selon le mode opératoire habituel. A la fin de la saturation, le mélange est devenu visqueux et a pris une teinte rouge brome caractéristique. Après 48 heures de contact, l'aspect est resté le même, avec toutefois une consistance plus sirupeuse et une teinte rouge tirant sur la rouille. Après le traitement habituel (carbonate de sodium, potasse alcoolique) un fractionnement sous 20 mm. a donné les portions suivantes :

Jusqu'à 120	(A).	4 gr.	250-280 (surtout 263-265) (D).	12 gr.
— 120-225	(B).	3	Résidu..................	1
— 225-250	(C).	4		

La portion A présentait une forte odeur de cétone; la portion B dans laquelle nous espérions caractériser une combinaison benzylidénique, non seulement n'a pas cristallisé même après un long abandon, mais n'a pas fourni de semicarbazone cristallisée par traitement à froid par la semicarbazide; il n'a été isolé que des produits résineux.

Les fractions C et D ont été séparément traitées par l'alcool, et les cristaux de même point de fusion ainsi obtenus, ont été joints pour la purification finale; de plus, nous avons recherché dans les produits les plus solubles mais en vain, une combinaison benzylidénique cristallisée. Finalement nous nous sommes trouvés en présence de 2 corps; l'un, existant en quantité dominante, assez soluble dans l'alcool froid et fondant entre 103 et 107°, l'autre, en quantité notablement moindre, assez peu soluble dans l'alcool

(24) Auwers et Krollpfeiffer, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 1230.

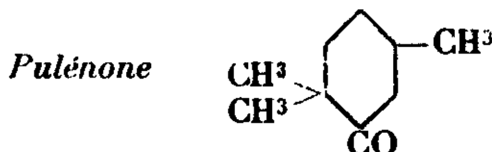
chaud et fondant entre 133 et 137°. Il nous a été impossible de les faire foudre dans un intervalle de température plus resserré malgré de multiples cristallisations fractionnées. Comme le montrent les analyses suivantes, ces substances représentent des « combinaisons tétrahydropyroniques » de la cétone étudiée :

Trouvé :	H 0/0	C 0/0
Corps F. 103-107°..........	7,38	82,48
— 133-137	7,46	82,06
Théorie pour $C^{22}H^{24}O^{2}$.....	7,50	82,50

Si ce sont bien là des « combinaisons tétrahydropyroniques » et en adoptant la formule plane de Baeyer (25), on se trouverait en présence d'un système bicyclique comportant 2 isomères qui seraient entre eux comme des isomères cis et trans, c'est-à-dire que ce résultat conduirait aux mêmes critiques de tension interne que les décahydronaphtalènes (26), décalones (27), hydrindanones (28), décahydroquinoléines (29). Mais il ne faut pas oublier que ce fait expérimental peut correspondre également à d'autres possibilités : 1° En admettant la formule tétrahydropyronique, ces corps peuvent être des isomères par le noyau pyronique ; 2° la cétone a été préparée par régénération à partir d'une oxime cristallisée; celle-ci est peut-être un mélange à point de fusion fixe conduisant à un mélange de cétones isomères ; 3° l'acide chlorhydrique utilisé pour la condensation a pu provoquer une isomérisation de cétone cis en cétone trans ou inversement (comme le cas est connu avec la menthone et l'isomenthone, par exemple). Toute conclusion est donc actuellement impossible.

b) *Sous l'influence du méthylate de sodium.* — La précédente opération ne nous ayant pas donné la combinaison benzylidénique cristallisée de la cétone étudiée, nous avons cherché à l'isoler en utilisant le méthylate de sodium comme agent de condensation. Nous n'avons malheureusement obtenu qu'une masse très visqueuse à 0°, fluide à 15°, dont nous n'avons pu isoler le moindre cristal; un traitement à la semicarbazide n'a pas davantage fourni de dérivé cristallisé.

Pulénone



3 gr. de pulénone (1 mol.) et 2gr,3 de benzaldéhyde (1 mol.) ont été saturés d'acide chlorhydrique à la température de — 15°. Au

(25) Evidemment il est aujourd'hui très douteux de s'adresser à cette représentation, mais les formules de Sachse-Mohr n'ayant pas reçu de consécration du fait des dérivés monocycliques, il est difficile de s'en servir, à moins d'accepter un illogisme.

(26) Hückel, Nachr, Göttingen, 1923, p. 43; *Lieb. Ann.*, 1926, t. **451**, p. 109 (voir aussi Wightmann, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 1421.

(27) Hückel et Friedrich, *Lieb. Ann.*, 1926, t. **451**, p. 132.

(28) Hückel, *Lieb. Ann.*, 1925, t. **441**, p. 11; Hückel et Reverey, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 91.

(29) Hückel et Stepf, *Lieb. Ann.*, 1927, t. **453**, p. 163.

bout de 15 heures de contact environ, le mélange était pris en masse. Après un abandon total de 48 heures le produit a été repris par une solution très diluée de carbonate de sodium; les cristaux ont subsisté en perdant leur teinte rouge. Il a été ainsi obtenu 5gr,3 de substance brute; le rendement a donc été sensiblement quantitatif. Après épuisement par un peu d'alcool froid et cristallisation dans une grande quantité d'alcool, nous avons obtenu le chlorhydrate de benzylidènepulénone fondant à 106°. Ce dernier, traité par la potasse alcoolique à 10 0/0 à la température de 45° pendant une demi-heure, a conduit à la benzylidènepulénone, cristaux blancs fondant à 90°. Nous en avons très facilement préparé la semicarbazone en traitant la combinaison benzylidénique par les quantités correspondantes de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium fondu, en milieu alcoolique, à froid pendant 1 mois. Ce corps, peu soluble dans l'alcool, fond à 158°,5-159°.

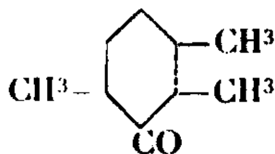
Analyse du chlorhydrate (méthode de Baubigny (30). — Trouvé : Cl 0/0, 13,79 — Th. p. $C^{16}H^{21}OCl$: 13,42.

Analyse de la benzylidénique. — Trouvé : H 0/0, 8,76; C 0/0, 83,80; — Th. p. $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,77; C 0/0, 84,21.

Analyse de la semicarbazone de la benzylidénique. — Trouvé : N 0/0, 14,99. — Th. p. $C^{17}H^{23}ON^{3}$: 14,73.

Nous rappellerons que Wallach avait déclaré que la pulénone ne donne pas de combinaison benzylidénique « dans les conditions ordinaires » (31); ceci montre une fois de plus l'importance de la nature de l'agent de condensation.

β.α.α'-*Triméthylcyclohexanone*



a) *Obtenue par la méthode de Kötz à l'oxalate d'éthyle.* — 5 gr. de cétone (1 mol.) ont été condensés avec 7gr,6 d'aldéhyde benzoïque (2 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique; au moment de la saturation le liquide présentait une teinte jaune orangé et une consistance fluide; au bout de 24 heures il était devenu rouge brome et beaucoup plus épais; enfin, après 48 heures de contact, quelques cristaux étaient nettement visibles au milieu du liquide visqueux. Le mélange a alors été traité par une solution de carbonate de sodium à 5 0/0; la teinte rouge a disparu et il s'est précipité une substance cristalline qui a été reprise par l'éther dans lequel elle s'est partiellement dissoute. Ces cristaux, après purification dans l'alcool, ont accusé un point de fusion de 192-196°. La solution éthérée a été traitée à la manière habituelle et a donné 4 gr. d'un corps passant de 200 à 270° sous 25 mm.; par cristallisation dans l'alcool nous avons reconnu qu'il était constitué par un mélange de tétrahydropyronique de β.α'-diméthylcyclohexanone

(30) Etant donné la facilité avec laquelle ce chlorhydrate perd une molécule d'hydracide sous l'influence de la soude, nous avons cherché à réaliser ainsi le dosage d'halogène; cette méthode n'a pas présenté une précision suffisante.

(31) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1903, t. **329**, p. 85.

et d'une petite quantité du corps fondant à 192-196° qui doit être la combinaison tétrahydropyronique de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone.

b) *Obtenue par la méthode de Kötz au dérivé oxyméthylénique.* — 5 gr. de cétone (1 mol.) et 7gr,6 de benzaldéhyde (2 mol.) ont été condensés sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Au bout de 24 heures de contact, le mélange, de couleur rouge brome et d'aspect assez visqueux, présentait quelques cristaux en suspension. Au bout de 48 heures il formait un magma cristallin qui, repris par une solution de carbonate de sodium à 5 0/0, a donné 3gr,5 de cristaux bruts; ceux-ci, purifiés par cristallisation dans l'alcool, ont présenté un point de fusion stable à 183-185°.

La tétrahydropyronique engendrée par le produit de méthylation de la β-méthylcyclohexanone obtenu par la méthode à l'amidure, a donc sensiblement le même point de fusion (190-195°) que celle isolée à partir de la βαα'-triméthylcyclohexanone impure provenant de l'emploi du procédé à l'oxalate d'éthyle. Par contre, elle diffère un peu de celle fournie par la cétone d'hydrogénation du dérivé oxyméthylénique. Cependant cette substance fondant à 183-185° répond bien à la composition requise (trouvé : H 0/0, 7,90; C 0/0, 82,45; th. p. $C^{23}H^{26}O^{2}$: H 0/0, 7,78; C 0/0, 82,63) et les points de fusion des mélanges de ces 3 corps deux à deux n'ont pas accusé de dépression (32).

Autres essais de caractérisation.

a) *Corps fondant à 73°.* — Nous avons indiqué précédemment que nous avions isolé une petite quantité d'une substance présentant sensiblement la composition d'une β-méthyl-ortho-oxybenzylcyclohexanone. Avec l'espoir de l'identifier avec ce composé, nous avons préparé ce que nous considérons a priori comme devant être la β-méthyl-α'-oxybenzylcyclohexanone, en utilisant le mode opératoire indiqué par Vorländer et Kunze (33) pour la préparation du dérivé monooxybenzylé de la cyclohexanone. Nous avons ainsi obtenu un corps cristallisé, blanc, peu soluble dans l'alcool et fondant à 106°,5-107°. L'analyse de ce corps a montré que nous devions être en présence d'une β-méthyl-ortho-oxybenzylcyclohexanone (A) souillée d'un peu de β-méthyl-ortho-dioxybenzylcyclohexanone (B).

Analyse. — Trouvé I : H 0/0, 8,13; C 0/0, 77,51. — II. H 0/0, 8,35; C 0/0, 77,54. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O^{2}$ (A) : H 0/0, 8,25; C 0/0, 77,06. — Calculé pour $C^{21}H^{24}O^{3}$ (B) : H 0/0, 7,70; C 0/0, 80,76.

Il n'y a donc pas identité avec le corps à caractériser; nous n'avons pas poursuivi davantage nos investigations sur ce sujet.

b) *Monobenzylidénique de la β-méthylcyclohexanone inactive.* — N'ayant pu trouver ce corps dans la littérature, nous l'avons préparé pour compléter la série des corps de caractérisation engendrés par l'aldéhyde benzoïque. En condensant, dans les conditions indi-

(32) Voir aussi au 9e mémoire de cette série, p. 1515.

(33) VORLANDER et KUNZE, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2076.

quées par Wallach (34) pour la β-méthylcyclohexanone active, 30 gr. de cétone et 28gr,4 de benzaldéhyde sous l'influence de l'éthylate de sodium à 5 0/0, nous avons obtenu, sous 25 mm., 18 gr. d'une portion distillant à 190-215° et 12 gr. d'une autre fraction passant à 250-290°.

De la première nous avons extrait un solide légèrement jaune, très soluble dans l'alcool froid, fondant à 42-43° ; c'est la combinaison monobenzylidénique cherchée (analyse : trouvé H 0/0, 8,49; C 0/0, 83,63; th. p. $C^{14}H^{16}O$: H 0/0, 8,00 ; C 0/0, 84,00); de la seconde, nous avons très facilement isolé corps un jaune canari, peu soluble dans l'alcool, fondant à 118-118°,5, la dlbenzylidène-β-méthylcyclohexanone déjà décrite par Wallach (35).

III. *Phénomènes d'orientation lors de la méthylation de la β.α'-diméthylcyclohexanone.*

35 gr. de β.α'-diméthylcyclohexanone pure régénérée de son oxime, ont été traités par les quantités correspondantes d'amidure de sodium et de sulfate de méthyle en diluant dans 350 cm³ d'éther anhydre. Il a été obtenu 32 gr. de cétone distillant à 68-69° sous 13 mm. et 8 gr. de produits de condensation. En traitant ce produit de méthylation par un excès de bisulfite de sodium, il y a eu formation de 13 gr. de combinaison bisulfitique et il est resté 23 gr. de cétone passant de 61 à 64° sous 11 mm.

Première condensation. — Les 23 gr. de cétone (1 mol.) ont été condensés avec 17gr,5 de benzaldéhyde (1 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique d'après le mode opératoire habituel. Tous traitements effectués, il a été obtenu sous 10 mm. :

(A) 61-63	6 gr.	(C) 235-255	6,3
(B) 160-162	22	Résidu	3

La fraction B, reprise par l'alcool, a fourni 19gr,3 de cristaux bruts qui, après 2 cristallisations, ont présenté un point de fusion stable à 89°,5-90°, stable également après mélange avec la benzylidènepulénone provenant des produits de méthylation de la β-méthylcyclohexanone. Etant donné que notre matière première a été ici la β.α'-diméthylcyclohexanone, ceci établit nettement que nous sommes bien en présence de pulénone ; il ne faut pas oublier que la pulénone n'a pas été préparée spécialement par une méthode connue, mais extraite des produits mêmes de méthylation. (Elle présentait d'ailleurs les constantes voulues).

La fraction C, reprise à l'alcool, a abandonné 4gr,7 de cristaux bruts. Après 7 cristallisations successives réalisées sur la partie la plus insoluble, il n'a pas été possible d'obtenir un point de fusion supérieur à 123-127° ; les cristaux les plus solubles ont fondu autour de 100°. Nous nous trouvons donc en présence des 2 combinaisons tétrahydropyroniques de la β.α'-diméthylcyclohexanone que nous n'avons pas pu séparer complètement, et il ne nous a

(34) WALLACH, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1596.
(35) WALLACH, Terpene et Kampher, 2e édition, p. 422.

pas été possible de trouver la moindre trace de combinaison tétrahydropyronique de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone.

Deuxième condensation. — La fraction A, battue au bisulfite de sodium, a laissé 3gr,4 de cétone inaltérée passant à 74-76° sous 18 mm. Cette cétone (1 mol.) a été condensée avec 5gr,1 de benzaldéhyde (2 mol.) afin d'essayer de déceler la β.α.α'-triméthylcyclohexanone. Nous n'avons obtenu que 2gr,9 d'une combinaison benzylidénique passant à 170-172° sous 18 mm., fondant à 89-90°, même après mélange avec la benzylidènepulénone.

Dans la mesure où cette méthode d'analyse permet une pareille affirmation, nous disons que la méthylation de la β.α'-diméthylcyclohexanone n'engendre que la pulénone (36).

IV. *Essai de décèlement de phénomènes différents d'orientation lors de la disodation de la β-méthylcyclohexanone.*

50 gr. de β-méthylcyclohexanone ont été traités tout d'abord par la quantité équimoléculaire d'amidure de sodium, soit 17gr,4 en diluant dans 400 cm³ d'éther anhydre; après avoir chauffé au reflux pendant 6 heures et laissé refroidir, on a ajouté une deuxième molécule d'amidure et 250 cm³ du même solvant; cette addition a été suivie d'un nouveau chauffage d'une durée de 6 heures en agitant fréquemment et énergiquement à cause de la faible solubilité du dérivé sodé formé tout d'abord. Finalement 135 gr. de sulfate de méthyle (soit un peu plus de 2 molécules) dilués d'un égal volume d'éther anhydre, ont été introduits dans l'appareil; un chauffage a été maintenu pendant 8 heures. Tous traitements effectués, nous avons obtenu 52 gr. de cétone passant de 75 à 88° sous 25 mm. et 4 gr. de produits de condensation. Par agitation avec le bisulfite de sodium, nous avons isolé 51 gr. de combinaison bisulfitique, et il est resté 24 gr. de cétone distillant de 175 à 183° sous la pression atmosphérique.

Première condensation. — Cette dernière portion a été condensée molécule à molécule avec l'aldéhyde benzoïque, toujours sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Après 48 heures de contact, le mélange avait conservé une certaine fluidité et présentait une coloration rouge foncé. Sous 22 mm. nous avons obtenu finalement :

83-140°	6 gr.	220-240°	3 gr.
190-220	17	240-280	9,7

De la deuxième portion, nous n'avons pu obtenir que 3 gr. de cristaux qui ont été identifiés avec la benzylidènepulénone. La petitesse de ce nombre est un résultat tout à fait inattendu.

(36) Ce phénomène fait penser que l'atome de sodium de l'amidure se fixe en α'; or la β.α'-diméthylcyclohexanone sodée à l'amidure et traitée par le formiate d'amyle, a donné l'oxyméthylène-β.α'-diméthylcyclohexanone comme si l'atome de sodium s'était fixé en α; il y a évidemment opposition entre ces 2 faits et ceci autorise à se demander si l'atome de sodium remplace bien uniquement 1 atome d'hydrogène en ortho et si la forme énolique ne jouerait pas; il y aurait intervention de l'atome de sodium soit en α soit en α' suivant les réactifs opposés (v. le 4e mémoire ce *Bull.*, p. 1260).

En reprenant par l'alcool les troisième et quatrième portions, nous avons constaté qu'elles étaient constituées par la combinaison tétrahydropyroniqne de β.α'-diméthylcyclohexanone fondant à 134-137°. Dans les produits les plus solubles nous avons trouvé une substance fondant à 100-110°, probablement constituée par l'autre combinaison tétrahydropyronique de β.α'-diméthylcyclohexanone, tandis que dans les produits les moins solubles, nous avons pu soupçonner une petite quantité de combinaison tétrahydropyronique de β.α.α'-triméthylcyclohexanone; le point de fusion de la portion la plus insoluble s'est, en effet, étalé de 135 à 170°. Le poids total de cristaux avait été de 4gr,2.

Deuxième condensation. — La première fraction, après traitement au bisulfite, a laissé 4gr,7 de cétone. Nous l'avons condensée de nouveau avec l'aldéhyde benzoïque (2 mol. pour 1 de cétone). Au cours du traitement (après chauffage léger avec la soude alcoolique diluée et précipitation par l'eau) nous avons isolé 3 gr. de cristaux peu solubles dans l'alcool, dont 2gr,5 ont été identifiés avec la combinaison tétrahydropyronique de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone fondant à 182-185°. Des produits liquides de condensation, nous avons obtenu d'une part 2 gr. de benzylidènepulénone et quelques cristaux de combinaison tétrahydropyronique de β.α'-diméthylcyclohexanone fondant à 134-137°.

Il y a donc formation de β.α.α'-triméthylcyclohexanone au cours de la disodation directe.

(Faculté des Sciences de Nancy).

N° 119. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (7e mémoire). Allylation de la β-méthylcyclohexanone inactive et méthylation de la l-menthone; par MM. R. CORNUBERT et R. HUMEAU.

(7.7.1931.)

La matière de ce mémoire a déjà été donnée dans un précédent travail (1); nous nous contenterons donc ici de développer la partie expérimentale.

I. — *Allylation de la β-méthylcyclohexanone inactive.*

L'allylation, effectuée comme il a déjà été indiqué par l'un de nous, a fourni une mono- et une diallylcyclohexanones bouillant respectivement à 92-95° sous 13 mm. et à 125-128° sous 18 mm.; leurs constantes ont été celles déjà indiquées (2).

1° *Constitution de la β-méthyl-ortho-diallylcyclohexanone.*

Cette détermination de constitution a été réalisée en hydrogénant la cétone diallylée en cétone dipropylée et en condensant cette dernière avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'hydrogénation a été effectuée par la méthode de Brochet au nickel formique à 60-70° en milieu alcoolique. Nous avons traité

(1) R. Cornubert et R. Humeau, ce *Bull.*, 1931, p. 1238 (2e mémoire).
(2) R. Cornubert, *Ann. de chimie*, t. 16, 1921, p. 141.

40 gr. de cétone diallylée; un premier catalyseur provenant de la calcination de 8 gr. de formiate n'a pas pu mener l'opération à bonne fin; un deuxième, provenant de 6 gr. de foruiate, l'a péniblement terminée. Une cétone dipropylée a été alors aisément isolée. *Analyse*, trouvé : H 0/0, 12,33; C 0/0, 79,20; th. p. $C^{13}H^{24}O$; H 0/0, 12,24; C 0/0, 79,59. *Constantes* : Eb_{23}=130-131°; d_{16} : 0,8970; n_D^{16} : 1,4610; R.-M. tr. et th. 60,0; Elle donne facilement une oxime dans les conditions habituelles; cette dernière s'est présentée sous la forme de cristaux assez peu solubles fondant à 109, 5-110°. *Analyse* : N 0/0, tr. 6,95; th. p. $C^{13}H^{25}ON$: 6,63.

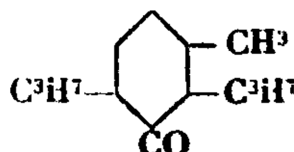
La condensation de la cétone dipropylée (25 gr.) avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, a été effectuée suivant le mode opératoire habituel. Contrairement à ce qui se passe dans la plupart des cas avec de pareilles quantités de matière, la saturation s'est effectuée très rapidement, et, dès le début de l'opération, l'acide chlorhydrique s'est très mal absorbé. Après 48 heures de contact, le mélange, de consistance assez fluide, a présenté une couleur rouille et une odeur très marquée d'aldéhyde. Effectivement la condensation s'est faite avec un rendement très mauvais, et il a fallu condenser encore à deux reprises avec l'aldéhyde benzoïque pour atteindre un résidu de 4 gr. ne présentant plus qu'une faible odeur de cétone. Le tableau suivant résume ces opérations successives :

		Condensation		
		I	II	III
Cétone mise en jeu (1 mol.)		25 gr.	»	»
Cétone récupérée		»	11,5 gr.	5,4 gr.
Aldéhyde (1 mol.)		13,5	6,5	3
Fractionnement sous 20 mm.	jusqu'à 150°	15,5	9,5	5,5
	— 150-230°	16,5	9	0,5
	Résidu	3	1	1

Les fractions distillant à 150-230°, passant d'ailleurs surtout à 220°, ont été jointes et reprises à l'alcool froid. Une abondante précipitation de cristaux blancs peu solubles dans l'alcool, s'est aussitôt produite; par purification dans ce solvant ils ont fondu à 83,5-84°. L'analyse suivante a montré qu'ils constituent une β-méthyl-ortho-dipropylbenzylidènecyclohexanone : trouvé H 0/0, 9.77; C 0/0, 84,13; th. p. $C^{20}H^{28}O$: H 0/0, 9,87; C 0/0, 84,50; cette benzylidénique contenait des traces de chlore.

Les résidus ont été joints et traités par l'alcool afin d'y rechercher une combinaison tétrahydropyronique. La majeure partie de ces résidus était constituée par la précédente benzylidénique souillée de résines, et il ne nous a pas été possible d'en extraire autre chose.

β-méthyl-α.α'-dipropylcyclohexanone.



Dans l'analyse de cette cétone d'alcoylation et d'hydrogénation, nous n'avons donc pas pu déceler la tétrahydropyronique de la

β-méthyl-α.α'-dipropylcyclohexanone. Cela pouvait provenir d'une défaillance de la réaction à l'aldéhyde benzoïque; nous avons par suite préparé la cétone en question pour examiner son comportement vis-à-vis du benzaldéhyde.

Pour l'obtenir nous sommes partis de β-méthyl-ortho-propylcyclohexanone (3) et avons cherché à y introduire une nouvelle chaîne latérale à trois atomes de carbone, d'abord par condensation avec l'aldéhyde propylique, déshydratation du cétol et hydrogénation du composé propylidénique obtenu, ensuite par condensation avec le bromure d'allyle en présence d'oxalate d'éthyle, élimination du groupe oxalyle et hydrogénation.

Pour condenser la cétone avec l'aldéhyde propylique, nous nous sommes inspirés des travaux de MM. Vavon et Flurer relatifs à la préparation de la monopropylcyclopentanone par condensation de la cyclopentanone et de l'aldéhyde propylique soit sous l'influence du méthylate de sodium soit en présence de soude aqueuse à 12 0/0 (4). Ni l'un ni l'autre de ces agents de condensation ne nous ont donné la moindre trace de composé propylidénique ou de cétol.

Nous sommes parvenus à un meilleur résultat, mais non sans difficultés, en utilisant la méthode à l'oxalate d'éthyle. Un premier essai a été conduit de la façon suivante : dans un mélange refroidi à — 15° de 30 gr. de β-méthyl-ortho-propylcyclohexanone et de 32 gr. d'oxalate d'éthyle fraîchement distillé, nous avons introduit, par petites portions, une solution également refroidie à — 15°, de $4^{gr},5$ de sodium dans 100 cm^3 d'alcool méthylique. Il s'est formé une bouillie cristalline épaisse qui a été abandonnée pendant 24 heures. Une partie de l'alcool méthylique a alors été chassée et, après addition de 25 gr. de bromure d'allyle, un chauffage au reflux a été pratiqué pendant une trentaine d'heures. Après saponification à la potasse et entraînement à la vapeur, nous avons récupéré 19 gr. de cétone initiale et n'avons obtenu que quelques gouttes d'un liquide de point d'ébullition nettement plus élevé, dont l'indice de réfraction (n_D^{24} = 1,4670) était intermédiaire entre celui du dérivé diallylé (n_D^{24} = 1,4797) et celui du dérivé dipropylé (n_D^{24} = 1,4574).

Nous avons alors réalisé un deuxième essai en allylant en tube scellé et en chauffant à 140° pendant 12 heures. Après saponification et traitement d'usage, le fractionnement sous 12 mm. du produit entraîné à la vapeur, a donné les résultats suivants :

Jusqu'à	90°..........	4,7 gr.	n_D^{24} = 1,4387
—	90-103°......	6	1,4515
—	103-118°......	4,3	1,4598
—	118-125......	3,3	1,4660

De plus 16 gr. de produits non entraînables ont distillé sans point fixe de 120 à 240° sous 15 mm.

La dernière fraction qui, a priori, représentait au mieux le produit cherché, a été hydrogénée au moyen d'un nickel formique; 360 cm^3

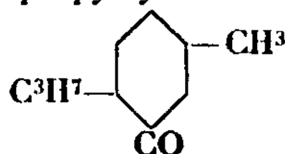
(3) D'après le travail réalisé à propos de la méthylation, cette cétone doit être la β-méthyl-α'-propylcyclohexanone.

(4) VAVON et FLURER, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 431.

d'hydrogène ont été fixés alors que la théorie en prévoyait 400. Finalement nous avons obtenu 2gr,9 d'une cétone dont l'analyse a donné les résultats suivants H 0/0, 11,95; C 0/0 78,56; th. p. $C^{13}H^{24}O$: H 0/0, 12,24; C 0/0, 79,59. Bien que ce résultat ne soit pas parfait nous avons pensé que nous étions en présence de la cétone cherchée (souillée d'un peu d'alcool servant de milieu d'hydrogénation); en effet : 1° le niveau des points d'ébullition de la cétone propylallylée (118-125° sous 12 mm.) et de la cétone dipropylée (Eb_{35} = 145-147°) sont ceux qu'on pouvait attendre; 2° la quantité d'hydrogène fixée par le dérivé propylallylé a été sensiblement la quantité théorique; 3° l'indice de réfraction du dérivé dipropylé ainsi obtenu (n_D^{16} = 1,4592) est assez voisin de celui de la cétone dipropylée dissymétrique précédemment analysée à l'aldéhyde benzoïque (n_D^{16} = 1,4610).

La cétone ainsi obtenue (2gr,7 soit 1 mol.) a alors été condensée avec l'aldéhyde benzoïque (2gr,9 soit 2 mol.) suivant le mode opératoire habituel. Au bout de 48 heures le mélange avait une teinte rouge brome et une certaine fluidité. Tous traitements effectués nous avons recueilli 2gr,7 d'un mélange de cétone et d'aldéhyde non combinés, 0gr,7 de cristaux blancs et 0gr,6 de cristaux ayant une légère teinte chamoisée. Les cristaux incolores ont été facilement purifiés dans l'alcool et ont fondu à 156–157°; leur analyse a donné des nombres correspondant à ceux à attendre pour une combinaison tétrahydropyronique de méthyldipropylcyclohexanone; trouvé H 0/0, 8.99; C 0/0 82,89; th. p. $C^{27}H^{34}O^{2}$: H 0/0, 8,71; C 0/0 83,07. Les cristaux de teinte chamoisée n'ont pu être purifiés totalement.

2° Condensation de la β-méthyl-α'-propylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque



La préparation de la cétone diallylée ayant mis à notre disposition une certaine quantité de cétone monoallylée, nous l'avons hydrogénée par la méthode de Brochet en β-méthyl-α'-propylcyclohexanone; telle doit être, en majeure partie tout au moins sa constitution, par analogie avec les résultats obtenus par méthylation. Cette cétone propylée avait les constantes déjà données par l'un de nous (2). Nous avons alors étudié sa condensation avec l'aldéhyde benzoïque.

Dans un *premier essai*, la cétone (32 gr.) et l'aldéhyde (22 gr.) ont été mis à réagir molécule à molécule sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Après 48 heures de contact le mélange présentait une teinte rouge brome et possédait encore une certaine fluidité. Nous avons ainsi isolé en particulier 30 gr. d'un liquide distillant de 195 à 215° sous 17 mm. et 7 gr. d'un liquide passant de 240 à 265° sous la même pression.

Le premier, par redistillation, a donné 23 gr. d'un liquide jaune clair passant à 201-206° sous 18 mm. renfermant une trace de chlore et dont l'analyse a donné des nombres très différents de ceux à

attendre pour une benzylidèneméthylpropylcyclohexanone : trouvé H 0/0, 9,23; C 0/0 82,69; th. p. $C^{17}H^{22}O$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 84,29.

Le second, abandonné à l'air pendant quatre mois, n'a pas cristallisé, mais a seulement laissé apparaître un louche. Par reprise à l'alcool froid il a été ainsi isolé 0gr,75 de cristaux blancs peu solubles dans l'alcool qui, après plusieurs cristallisations, ont fondu à 124-126°.

Un *deuxième essai* de condensation à l'acide chlorhydrique a alors été effectué en traitant une molécule de cétone (35 gr.) par deux molécules d'aldéhyde (48 gr.). Nous avons obtenu 45 gr. d'un liquide passant de 185 à 245° sous 12 mm. et 18 gr. d'un autre liquide distillant de 245 à 270° sous la même pression.

Une redistillation de la première fraction a fourni le liquide obtenu lors du premier essai; mais l'analyse n'ayant pas donné de bons résultats, comme cela s'observe du reste presque toujours en pareil cas, nous avons cherché, sans succès d'ailleurs, à isoler la combinaison benzylidénique sous la forme d'un de ses dérivés cristallisés, et ceci de trois manières différentes :

1° Par transformation eu semicarbazonc ; un premier essai à chaud pendant 6 heures, un deuxième à froid pendant un mois, n'ont pas fourni le moindre dépôt cristallin par précipitation dans l'eau.

2° Par transformation en combinaison tétrahydropyronique de β-méthyl-α-benzyl-α'-propylcyclohexanone; malheureusement l'hydrogénation de la portion liquide n'a pas permis de fixer plus de la moitié de la quantité d'hydrogène théoriquement absorbable; trois catalyseurs ont été rapidement rendus inactifs. Le produit incomplètement hydrogéné a néanmoins été traité par l'aldéhyde benzoïque et l'acide chlorhydrique, mais nous n'avons pas obtenu la moindre trace de dérivé cristallisé.

3° Par transformation en combinaison tétrahydropyronique chlorée (5) par condensation de la combinaison benzylidénique (1 mol.) et de l'aldéhyde benzoïque (2 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais, des produits de condensation, nous n'avons extrait que des résines.

La deuxième fraction, passant de 245 à 270° sous 12 mm., reprise à l'alcool bouillant, a, après introduction d'un germe provenant du premier essai, laissé déposer 15gr,5 de cristaux bruts qui, purifiés par cristallisation fractionnée dans l'alcool, ont donné deux combinaisons tétrahydropyroniques fondant respectivement à 127-128° (corps peu soluble dans l'alcool) et à 88-89° (corps très soluble dans l'alcool). *Analyse :*

	Corps	H 0/0	C 0/0
Trouvé	F. 127-128°	8,12	82,75
	F. 88-90°	8,11	82,37
Théorie pour $C^{24}H^{28}O^{2}$...	»	8,04	82,75

La première combinaison tétrahydropyronique, dont le point de fusion s'était fixé à 127-128°, a ensuite évolué pour s'étaler finalement de 128 à 142° avec fusion partielle à 133-135°.

(5) R. Cornubert, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 958.

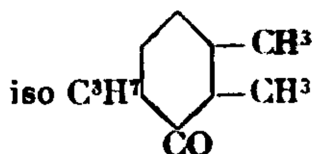
Comme dans le cas de la β.α'-diméthylcyclohexanone (6) nous avons donc obtenu deux combinaisons tétrahydropyroniques.

II. — *Méthylation de la l-menthone.*

La menthone qui a été utilisée pour cette recherche, a été obtenue par oxydation chromique du *l*-menthol suivant le procédé indiqué par Beckmann (7). Elle possédait les constantes suivantes : Eb_{25} = 103-104°, $d_{15,5}$: 0,8979, $n_D^{15,5}$: 1,4532, $[\alpha]_J$: — 26°,47' pour la raie jaune du mercure (l = 1 dm., t = 18°).

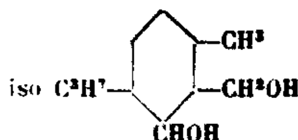
Avant d'engager l'étude de la méthylation de la menthone, nous avons naturellement cherché à connaître le comportement de l'aldéhyde benzoïque vis-à-vis des méthylmenthones symétrique et dissymétrique; nous avons aisément obtenu la première, malheureusement nous n'avons pu préparer la seconde qu'à partir des produits de méthylation.

A. — *Méthylmenthone symétrique*



Cette cétone a été isolée par hydrogénation de l'oxyméthylènementhone; pour avoir cette dernière nous avons utilisé le procédé de Rupe et Gubler (8) qui nous l'a fournie avec un rendement de 50 0/0 soit 90 gr. en partant de 154 gr. de menthone. L'oxyméthylènementhone de point d'ébullition 124-125° sous 16 mm. a été alors hydrogénée (9) par la méthode au palladium de Kötz et Schäffer (10). 20 gr. de dérivé oxyméthylénique dilués dans 50 cm³ d'alcool méthylique fraîchement distillé sont agités dans une atmosphère d'hydrogène en présence de palladium, le chlorure palladeux étant ajouté par fraction de 0gr,1 toute addition étant faite au moment où la vitesse de fixation de l'hydrogène commence à ralentir. Nous n'avons jamais réussi à fixer la quantité théorique d'hydrogène, mais seulement 4,5 litres au lieu de 5. Chaque essai a nécessité environ 0gr,5 de chlorure palladeux.

(6) H. Cornubert et H. Humeau, ce *Bull.*, 1931, p. 1468 (6e mémoire).
(7) Beckmann, *Lieb. Ann.*, 1888, t. 250, p. 325.
(8) Rupe et Gubler, *Helv. Chem. Acta*, 1926, t. 9, p. 582.
(9) M. Vavon, a eu l'amabilité de tenter une hydrogénation de l'oxyméthylènementhone par le noir de platine; 9 gr. de substance dilués dans l'acide acétique ont difficilement fixé 2,25 litres d'hydrogène. Il a été ainsi obtenu un solide très soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans le mélange à 50 0/0 d'éther anhydre et d'éther de pétrole bouillant



de 30 à 60°. Ce melange a permis la purification qui a conduit à de longues aiguilles fondant à 112-113°. Ce corps représente très vraisemblablement le glycol dont la formule est donnée ci-joint; *Analyse*, tr. H 0/0, 12,06 ; C 0/0, 70,64; th. p. $C^{11}H^{22}O^2$: H 0/0, 11,82; C 0/0, 70,96.
(10) Kötz et Schäffer, *J. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 624.

La différence des points d'ébullition de l'oxyméthylènementhone et de la méthylmenthone étant d'environ 20°, nous avons pu, ayant opéré sur une assez grande quantité de matière, isoler la méthylmenthone dont nous avons obtenu 32 gr. présentant les constantes suivantes : $Eb_{12,5}$ = 95-97°; d_{15} = 0,9050; n_D^{15} = 1,4579 ; $[\alpha]_J$ = — 9°,24 (l = 1 dm. t = 10°) R.-M. tr. 50,65; th. 50,80.

10 gr. de cétone (1 mol.) ont été alors condensés avec 12gr,7 d'aldéhyde benzoïque (2 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures de contact, le mélange avait accru sa viscosité et présentait une fluorescence rouge. Le fractionnement final sous 12 mm. a donné :

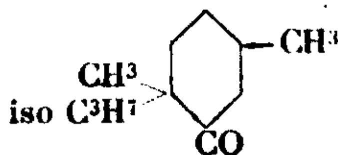
70-140° 12gr,5 140-230° 1gr,7 130-265° 3gr,8

De la première portion l'aldéhyde benzoïque a été éliminée par agitation avec le bisulfite de sodium, et il est resté 6gr,2 de méthylmenthone non combinée.

La portion 230-265° n'a pas cristallisé par reprise à l'alcool, mais la résine s'est dissoute et, par abandon à froid pendant quinze jours, après élimination spontanée du solvant, a fourni des cristaux (2gr,2) qui ont été isolés par reprise à l'alcool froid et cristallisation dans l'alcool chaud. Cette combinaison tétrahydropyronique se présente comme très soluble dans l'alcool, même à froid, et fond à 99-100°. *Analyse :* tr. H 0/0, 8,57; C 0/0, 82,57; th. p. $C^{25}H^{30}O^2$: H 0/0, 8,28; C 0/0, 82,87.

La cétone non combinée, traitée de nouveau par l'aldéhyde benzoïque dans les même conditions que précédemment, a donné cette combinaison avec un rendement à peu près identique; on peut la considérer comme réagissant difficilement avec le benzaldéhyde.

B. — *Méthylmenthone dissymétrique*



Kötz et Steinhorst (11) ayant indiqué que la chloration de la menthone donne une chloromenthone dont l'atome de chlore est fixé sur le carbone nucléaire portant le groupe isopropyle, nous avons songé à préparer cette substance dans le but de passer à la méthylmenthone dissymétrique par action de l'iodure de méthylmagnésium.

La menthone a été traitée à froid par un courant de chlore assez lent en présence de carbonate de calcium et d'une petite quantité d'eau, ceci jusqu'à disparition du carbonate. Le dérivé monochloré n'a pu être isolé dans un état de pureté suffisant; le fractionnement du produit brut de chloration n'a conduit qu'à de faibles paliers de distillation entre le point d'ébullition de la menthone et celui du dérivé dichloré. De 200 gr. de menthone nous avons ainsi obtenu 54 gr. d'un liquide passant de 113 à 120° sous 16 mm. et renfermant 16,1 0/0 de chlore au lieu de 18,8 (Kötz et Steinhorst indiquent, pour la chloromenthone, un point d'ébullition de 115-117° sous 15 mm.).

(11) Kötz et Steinhorst, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 379, p. 23.

Nous avons cependant traité cette chloromenthone impure par l'iodure de méthylmaguésium. La réaction a été violente ; elle n'a pas conduit à une méthylmenthone pure. La cétone isolée, obtenue d'ailleurs avec un mauvais rendement, a distillé de 104 à 110° sous 21 mm. ; elle contenait encore 2,7 0/0 de chlore.

Nous avons alors abandonné cette méthode qui nous a par contre fourni une dichloromenthone, corps très soluble dans l'alcool, fondant à 64,5-65°. Lorsqu'elle est pure, elle ne s'altère pas à la température ordinaire ; mais, par un chauffage de quelques heures à douce température, l'acide chlorhydrique s'élimine et si l'on opère en solution alcoolique, cette dernière devient violette. *Analyse* : Cl 0/0, tr. 31,4 ; th. p. $C^{10}H^{16}OCl^{2}$: 31,8 (méthode de Baubigny).

C. — *Méthylation de la menthone par la méthode à l'amidure de sodium.*

Nous rappellerons que Martine (12) a déjà examiné la méthylation de la menthone. Ayant traité le produit de méthylation par l'aldéhyde benzoïque et l'acide chlorhydrique, et ayant obtenu, à côté de benzylidènementhone, un abondant résidu cétonique, il en a conclu que ce résidu était constitué par la méthylmenthone symétrique de constantes :

$Eb_{13} = 96\text{-}97°$ $d_{18} = 0{,}9173$ $\alpha_D = +40°{,}36'$ pour $l = 1$ dm, $t = 18°$

Nous avons reproduit exactement les expériences de Martine ; des essais préliminaires nous ont fait aboutir à cette idée que, non seulement la menthone inaltérée donnait une combinaison benzylidénique, mais encore que la méthylmenthone formée, devait également en engendrer une. Pour vérifier cette conception nous avons : 1° traité la méthylmenthone à plusieurs reprises jusqu'à ce que l'aldéhyde benzoïque ne donne plus de produit de condensation, et examiné la nature de ces derniers ; 2° séparé la méthylmenthone et la menthone non alcoylée et fait réagir la méthylmenthone ainsi obtenue, avec le benzaldéhyde.

a) *Condensation de la méthylmenthone d'alcoylation avec l'aldéhyde benzoïque.*

45 gr. de méthylmenthone brute ont été mélangés à 15 gr. de benzaldéhyde et saturés d'acide chlorhydrique à la température de — 15°. Après 48 heures de contact à la température ordinaire, le mélange présentait une teinte rouge brome et possédait encore une certaine fluidité ; aucun cristal d'hydrochlorobenzylidènementhone n'était visible. Le mélange a alors été traité par une solution de carbonate de sodium à 5 0/0 jusqu'à alcalinité du milieu ; la teinte a ainsi passé du rouge au jaune. Après épuisement à l'éther et évaporation du solvant, le produit a été soumis à un entraînement à la vapeur. Une partie de la cétone a été récupérée et soumise à un traitement identique qu'il a fallu répéter encore trois fois pour

(12) MARTINE, *Ann. de Chim. et Phys.*, 1904, (8) t. 3, p. 49.

arriver à ne plus avoir de produit de condensation. Le tableau suivant résume les différentes opérations effectuées :

Traitement N°	I	II	III	IV	V
Cétone mise en œuvre (en gr.)....	15	»	»	»	»
Cétone récupérée du traitement précédent (en gr.).....	»	27,5	29 (13)	17,4	12
Eb. sous 18 mm....	95-101°	97,5-101°	98-100°	94-98°	91-99°
d_{18}..............	0,906	0,908	0,912	0,922	0,930
n_D^{18}..............	1,458	1,460	1,462	1,467	1,473
$[\alpha]_J$ $l = 1$ dm....	+ 34°	+ 27°,28′	+ 19°,28′	+ 7°,4′	− 1°,12′
$[\alpha]_J$ $t°$...........	12	15°	14°	15°	11°,5
Aldéhyde benzoïque employé (en gr.)..	15	7,8	18,3	10,9	7,7
Benzylidénique obtenue (en gr.)....	19,5	9	13	4,5	1,5
Eb_{15} de la benzylidénique........	192-194°	193-203°	191-198°	189-199°	192-200°

Après ce cinquième traitement qui n'a donné qu'une quantité insignifiante de combinaison benzylidénique, il est resté 10gr,5 de produits non combinables au bisulfite de sodium.

De l'examen de ce tableau il ressort : 1° que le pouvoir rotatoire de la substance non condensée décroît d'une façon continue et finit par devenir légèrement négatif ; 2° que la densité et l'indice de réfraction s'élèvent constamment, surtout dans les derniers traitements tandis que le point d'ébullition aurait plutôt tendance à s'abaisser. Ceci doit correspondre à une accumulation d'alcool benzylique provenant de l'aldéhyde benzoïque par la réaction de Cannizzaro, alcool dont les constantes sont :

$$Eb = 204° \qquad d_4^{22} = 1,046 \qquad n_D^{14,5} = 1,5383$$

Le nombre anormalement élevé donné par Martine (12) pour la densité de la méthylmenthone ($d_{18} = 0,9173$) peut également s'expliquer par la présence d'un peu d'alcool benzylique dans sa cétone.

Les benzylidéniques des quatre dernières opérations ont été jointes et redistillées (celle provenant de la première condensation a été négligée parce que devant être très riche en benzylidènementhone) ; elles ont conduit à un liquide distillant à 192-194° sous 16 mm. dont l'analyse a donné les nombres suivants : H 0/0, 9,36 ;

(13) Ces 29 gr. de matière représentent 17gr,5 provenant de cette expérience et 11gr,5 provenant d'essais antérieurs ayant également subi deux condensations à l'aldéhyde benzoïque.

C 0/0, 83,34 ; th. p. $C^{18}H^{24}O$: H 0/0, 9,37; C 0/0, 84,37 (benzylidène-méthylmenthone). Nous avons ainsi obtenu de grandes quantités de produits de condensation présentant le point d'ébullition d'une combinaison benzylidénique, mais dont l'analyse est loin d'être parfaite, comme toujours d'ailleurs lorsque la benzylidénique reste liquide.

Mais à chaque distillation de produit de condensation nous avons eu aussi une petite quantité de résidu (1 à 2 gr.). Ceux-ci, joints et distillés, ont donné (sous 12 mm.) : 5gr,5 de matière distillant de 180 à 225° (surtout à 185-195°) et 1gr,5 d'une substance distillant à 225-260°. Au-dessus du point d'ébullition d'une benzylidénique nous n'avons donc obtenu que 1gr,5 d'un liquide passant de 225 à 260°, intervalle de température contenant le point d'ébullition de la tétrahydropyronique de méthylmenthone symétrique. Il nous a toutefois été impossible d'en isoler la moindre trace, même après amorçage avec cette pyronique.

b) *Isolement de la méthylmenthone dissymetrique pure.*

La méthylmenthone et la menthone ont été séparées en utilisant la différence d'activité des carbonyles de ces deux cétones vis-à-vis de la semicarbazide. 51 gr. de méthylmenthone brute ont été traités à quatre reprises par la semicarbazide, d'abord en quantité insuffisante, ceci pour éliminer la menthone, puis en quantité suffisante pour combiner la méthylmenthone. Des essais préliminaires réalisés à chaud nous ont fait abandonner ce mode opératoire parce que donnant trop de produits visqueux. Néanmoins, même à froid, il n'a pas été possible de n'en pas trouver. Le produit de la réaction effectuée en milieu hydroalcoolique de façon à avoir initialement une solution claire, n'a pas, par traitement par l'eau, précipité toute sa semicarbazone. Après essorage du dépôt ainsi formé, l'éther a enlevé un liquide qui, finalement, par fractionnement, a donné d'une part la cétone non combinée, d'autre part un liquide visqueux que nous n'avons pas distillé et qui, par reprise à l'alcool, n'a laissé déposer très lentement qu'une petite quantité de dérivé cristallisé. Le tableau suivant résume les résultats acquis :

Traitement N°	I	II	III	IV
Cétone (en gr.)	51	39	29	10,7
Semicarbazide (en gr.)	9,4	7,2	21,2	7,7
— en 0/0 de la quantité nécessaire (en gr.)	25	25	110	110
Semicarbazone obtenue	3,5	3,1	15,7	4,2
Cétone récupérée	39	29	10,7	3,1
Liquide visqueux	12	7,8	8,7	»

Des semicarbazones des trois derniers traitements, nous avons

obtenu, par purification dans l'alcool, 17 gr. d'un produit peu soluble dans ce solvant, même à chaud, fondant à 193-195°. C'est la semicarbazone de la méthylmenthone. *Analyse* : N 0/0; trouvé 19,0; th. p. $C^{12}H^{23}ON^{3}$: 18,7. Pour comparaison nous avons également préparé la semicarbazone de la menthone plus soluble que la précédente dans l'alcool; elle fond à 182-184°, ce point de fusion ayant été pris en même temps que celui de la semicarbazone de méthylmenthone tandis que leur mélange, dans les mêmes conditions, fond à 169-172°. D'après Martine (12) la semicarbazone de la menthone fond à 187-188°, celle de la méthylmenthone à 203-204°.

L'hydrolyse de 14 gr. de semicarbazone de méthylmenthone par l'acide sulfurique dilué, a fourni 9gr,3 de cétone présentant les constantes suivantes :

$$Eb_{17} = 100° \quad d_{13,5} = 0,9124 \quad n_D^{13,5} = 1,4618 \quad \text{R.M. tr. } 50,6 \quad \text{th. } 50,8$$

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 12.01; C 0/0, 78,44. — Th. p. méthylmenthone $C^{11}H^{20}O$: H 0/0, 11,90; C 0/0, 78,57. — Th. p. menthone $C^{10}H^{18}O$; H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92.

Finalement 7 gr. de cette cétone (1 mol.) ont été condensés avec 4gr,5 de benzaldéhyde (1 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique dans les conditions habituelles. Cette condensation a présenté les mêmes caractéristiques que les opérations effectuées avec la méthylmenthone d'alcoylation directe, c'est-à-dire que nous n'avons obtenu que 3gr,1 de produit de condensation distillant à 190-194° sous 17 mm. Il a été récupéré 3gr,9 de cétone qui, par une nouvelle réaction avec 2gr,5 de benzaldéhyde, ont fourni 1gr,3 de produit de condensation passant dans le même intervalle de température. L'analyse de ce produit de condensation a donné un résultat qui n'a pas été entièrement satisfaisant : trouvé H 0/0, 9,52; C 0/0, 82,57; th. p. $C^{18}H^{24}O$: H 0/0, 9,37; C 0/0, 84,37. Quoi qu'il en soit, le niveau du point d'ébullition correspond à celui d'une combinaison benzyiidénique et non à celui d'une combinaison tétrahydropyronique; cette cétone donne péniblement cette benzylidénique de la même manière que son isomère symétrique a engendré sa tétrahydropyronique avec un mauvais rendement. D'après ce que l'un de nous a déjà eu l'occasion de constater avec M. Borrel (14), cette benzylidénique, issue d'une cétone disubstituée au même atome de carbone en ortho, aurait dû cristalliser. Ici toutefois nous pouvons nous trouver en présence d'un mélange d'isomères (souillé naturellement d'une impureté d'après le résultat analytique) de la même manière que Martine (12) a pu constater que la benzylidènementhone liquide était formée de deux variétés cristallisées fondant respectivement à 51 et 47° (15).

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(14) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 958.

(15) Ainsi la menthone, par méthylation, donne une α'-méthyl-α'-isopropyl-β-méthylcyclohexanone (α' méthylmenthone); or la menthone sodée à l'amidure permet de préparer un dérivé oxyméthylénique, le groupe oxyméthylénique étant naturellement fixé en α; on peut par suite répéter ici ce qui a été dit dans la note 36 du 6e mémoire de cette série (p. 1486).

N° 120. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (8° mémoire). Allylation et benzylation de la cyclohexanone. Essais sur le processus d'alcoylation des cyclohexanones par la méthode à l'amidure de sodium;

par MM. R. CORNUBERT et A. MAUREL.

(7.7.1931.)

Avant de décrire nos expériences sur l'allylation de la cyclohexanone, nous voudrions rappeler qu'il s'agissait pour nous, non seulement d'étudier cette allylation pour la comparer à celle des β-méthyl- et γ-méthylcyclohexanones, mais encore d'établir s'il existe des phénomènes d'orientation autres que ceux provenant de l'action successive de deux molécules d'amidure, chaque sodation étant immédiatement suivie d'une alcoylation. Nous avons donc examiné d'abord l'action simultanée de deux molécules d'amidure, puis l'action sodante éventuelle d'un dérivé sodé (1).

Nos expériences seront décrites dans les sept chapitres suivants :

1° Composition de la diallylcyclohexanone obtenue par allylation de l'allylcyclohexanone, que nous appellerons diallylcyclohexanone indirecte;

2° Composition de la diallylcyclohexanone préparée par diallylation simultanée de la cyclohexanone, que nous dénommerons diallylcyclohexanone directe;

3° Action sodante d'un dérivé sodé;

4° Caractérisation de l'α.α'-dipropylcyclohexanone;

5° Préparation de l'α.α-dipropylcyclohexanone pure;

6° Note sur la préparation du bromure d'allyle;

7° Benzylation de la cyclohexanone.

I. — *Composition de la diallylcyclohexanone indirecte.*

Ainsi que nous venons de l'indiquer, nous avons préparé tout d'abord la monoallylcyclohexanone et nous l'avons ensuite allylée.

a) *Préparation de la monoallylcyclohexanone.*

Cette préparation a déjà été décrite (2); en suivant le mode opératoire utilisé, mais en portant de 500 à 1000 cm³ la quantité d'éther par 100 gr. de cyclohexanone (3), nous avons observé des résultats différents de ceux précédemment acquis. Tandis que, dans les premières expériences, le traitement d'une molécule de cétone par une molécule d'amidure de sodium et une molécule d'iodure d'allyle, avait fait isoler une quantité non négligeable de cétone diallylée à côté de la cétone monoallylée, nous n'avons, avec ces nouvelles

(1) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull.*, 1931, p. 1248, 3° mémoire.
(2) R. CORNUBERT, *Ann. de Chimie*. 1921, (9), t. 16, p. 141.
(3) Nous avons accru la dilution dans l'éther pour diminuer l'importance de la réaction secondaire de condensation R. CORNUBERT, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1258.

conditions de concentration et en employant le bromure d'allyle, pour ainsi dire pas obtenu de cétone diallylée (même en majorant de 10 0/0 la quantité d'amidure, le résultat à ce point de vue s'est trouvé à peine modifié). Par contre le rendement en monoallylcyclohexanone est passé de 20 à 50 0/0. Ce résultat ayant été acquis avec deux échantillons de cyclohexanone, l'un pur, l'autre contenant une petite quantité de cyclohexanol, la divergence observée pouvait provenir soit de différences entre les amidures utilisés soit de la dilution non identique dans les deux cas. Comme nous l'établirons plus loin (ch. III) la concentration paraît avoir une influence sur la formation plus ou moins grande des cétones mono et diallylées. Voici le résultat moyen du fractionnement de sept allylations effectuées sur 100 gr. de cyclohexanone pure à chaque essai ($n_D^{12} = 1,4547$) en employant 1 litre d'éther pour 100 gr. de cétone :

(Sous 20 mm.)	65-91°..	27 gr.	(Sous 20 mm.)	121-129°.	9 gr.
— —	91-104..	47	— —	126-153..	17
— —	104-121..	9	— —	> 153°..	18

Nous indiquerons de plus, bien que ceci n'ait été observé qu'au cours des allylations faites pour les essais relatés dans le chapitre III, que les produits de condensation peuvent lentement engendrer une substance solide. Cette dernière, purifiée par cristallisation dans l'alcool, a fondu à 182-183°, et a conservé ce point de fusion après mélange avec le corps fondant à 181° isolé en étudiant l'action de l'amidure de sodium sur la cyclohexanone (3); c'est un produit de condensation de cette dernière.

De 175 gr. de monoallylcyclohexanone brute nous avons obtenu, après battage au bisulfite de sodium, et nouveau fractionnement: 75 gr. de monoallylcyclohexanone pure ($Eb_{20} = 97-98°$, $n_D^{13} = 1,4728$) et 42 gr. de cétone pour ainsi dire pure ($Eb_{20} = 91-97°$). De la première portion, 45 gr. ont été mis à part pour hydrogénation en propylcyclohexanone; le reste de cette première portion a été joint à la seconde pour nouvelle allylation.

b) *Allylation de l'allylcyclohexanone.* — Cette opération n'a pas fait noter le moindre détail inédit: elle a fait isoler 50 gr. de diallylcyclohexanone distillant de 114 à 123° sous 16 mm., surtout de 116 à 120°. Nous avons adopté cette marge de 10° environ à cause de la différence de quelques degrés qui doit exister entre les points d'ébullition respectifs de l'$\alpha.\alpha$- et de l'$\alpha.\alpha'$-diallylcyclohexanones. (Comme on le verra par la comparaison des nombres indiqués plus loin, les points d'ébullition de l'$\alpha.\alpha$ et de l'$\alpha.\alpha'$-dipropylcyclohexanones diffèrent de trois degrés).

c) *Hydrogénation de la diallylcyclohexanone.* — Dans le but d'analyser la diallylcyclohexanone ainsi obtenue, nous l'avons transformée en dipropylcyclohexanone par hydrogénation en milieu alcoolique à 65-70° sous l'influence de nickels formiques; trois nickels provenant chacun de 10 gr. de formiate préparé à partir du nitrate, ont été nécessaires pour mener l'hydrogénation à bonne fin. Finalement nous avons obtenu 40 gr. de dipropylcyclohexanone distillant à 123-126° sous 20 mm. et d'indice $n_D^{16} = 1,4630$, nombre

en accord avec celui trouvé par Meerwein (4) pour l'α.α-dipropylcyclohexanone pure ($n_D^{20} = 1,4617$ soit $n_D^{16} = 1,4634$).

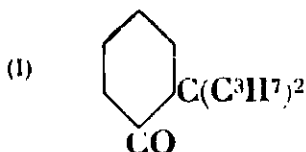
d) *Analyse de la dipropylcyclohexanone.* — 30 gr. de cette dipropylcyclohexanone (1 mol.) ont été condensés avec 18 gr. de benzaldéhyde (1 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique à la température de — 12°. Après 48 heures d'abandon, le produit était transformé en une masse visqueuse rouge brome; à la suite du traitement habituel, le fractionnement sous 20 mm. a donné les portions suivantes :

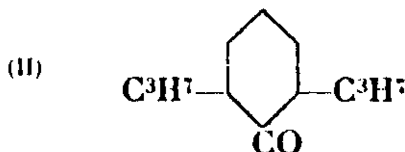
Jusqu'à 142°	8 gr.	215–245°	27 gr.
142-215	2	Résidu	6

Au bout de 12 heures, la fraction 215-245° s'est prise en masse et a fait isoler 21 gr. de cristaux bruts et 4 gr. de résines. Après purification dans l'alcool, ces cristaux fondaient à 47°,5 mais contenaient encore du chlore. Un nouveau traitement à la potasse alcoolique, à la température de 70° au lieu de 45°, a éliminé le chlore et a donné un corps fondant à 48° constitué par la benzylidène-α.α-dipropylcyclohexanone, benzylidénique de la cétone I.

Analyse. — Tr. : H 0/0, 9,95; C 0/0, 84,33. — Th. p $C^{19}H^{26}O$: H 0/0, 9,62; C 0/0, 84,44.

Le résidu, d'aspect résineux, a été repris par l'alcool bouillant; la solution alcoolique, par refroidissement, a donné naissance à trois couches dont une de résines; cette dernière remise en présence d'alcool, n'a pas de suite engendré de cristaux, mais, après séparation de la couche résineuse, un malaxage de celle-ci au moyen d'un agitateur a conduit aux cristaux désirés. L'ensemble de la résine et des solutions alcooliques a fourni 3gr,7 de cristaux bruts qui se sont facilement purifiés dans l'alcool bouillant et ont fondu à l'état de pureté, à 127-127°,5. Ils constituent, comme on le verra plus loin (ch. IV) la tétrahydropyronique de l'α.α'-dipropylcyclohexanone II.

(I) 

(II) 

Analyse. — Tr. : H 0/0, 8,79; C 0/0, 82,70. — Th. p. $C^{26}H^{34}O^{2}$: H 0/0, 8,51; C 0/0, 82,97.

L'élimination de l'alcool ayant servi à la purification des cristaux bruts de tétrahydropyroniques a conduit à de nouveaux cristaux imprégnés de produits visqueux. Ces derniers ont été éliminés grâce à une porcelaine poreuse. Après purification par l'alcooot bouillant, ces nouveaux cristaux (0gr,3) ont accusé un point de fusion voisin de 47°,5, celui de la benzylidénique précédemment isolée.

(4) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, t. **419**, p. 163.

De la deuxième fraction (142-215°) il n'a pas été possible d'obtenir de benzylidénique.

La portion de tête, battue au bisulfite de sodium, a laissé $4^{gr},5$ de cétone. Ce produit (1 mol.) a été de nouveau condensé sous l'influence de l'acide chlorhydrique avec $6^{gr},3$ de benzaldéhyde (2 mol.). Après 48 heures de repos, il s'est formé un liquide un peu visqueux de teinte rouge brome et finalement nous avons obtenu 5 gr. de matière passant de 215 à 245° sous 20 mm. et $1^{gr},5$ de résidu. De la fraction 215-245° nous avons obtenu $1^{gr},7$ de cristaux fondant à 46,5-47° et, du résidu, $0^{gr},9$ de cristaux fondant à 126-127°.

De 30 gr. de cétone nous avons donc isolé 32 gr. de combinaison benzylidénique brute et 23 gr. de benzylidénique cristallisée contre $7^{gr},5$ de combinaison tétrahydropyronique brute et $4^{gr},6$ de pyronique cristallisée.

En tenant compte des poids des portions brutes et des poids respectifs des cristaux de tétrahydropyronique et de benzylidénique extraits du résidu de distillation du premier produit de condensation, on trouve :

Isomère dissymétrique ($\alpha.\alpha$)	86 0/0
— symétrique ($\alpha.\alpha'$)	14

En ne faisant intervenir que les poids des cristaux on arrive aux pourcentages suivants :

Isomère dissymétrique ($\alpha.\alpha$).......	87 0/0
— symétrique ($\alpha.\alpha'$)	13

Les nombres trouvés par l'une et l'autre méthodes de calcul sont donc du même ordre de grandeur.

II. — *Composition de la diallylcyclohexanone directe.*

Pour diallyler directement, la cétone (1 mol.) dissoute dans l'éther anhydre (500 cm³ par 50 gr. de cétone) a été traitée par 2 mol. d'amidure de sodium, puis 2 mol. de bromure d'allyle. De 50 gr. de cyclohexanone nous avons ainsi isolé 40 gr. de diallylcyclohexanone distillant de 114 à 123° sous 14 mm. On peut donc obtenir abondamment la diallylcyclohexanone en une seule opération; il a d'ailleurs été établi précédemment (5) qu'on peut tétrabenzyler en une seule opération. L'hydrogénation de cette diallylcyclohexanone effectuée avec un nickel obtenu à partir d'un formiate préparé à partir du nitrate, a fourni 30 gr. de dipropylcyclohexanone passant de 120 à 123° sous 20 mm. et présentant l'indice $n_D^{11} = 1,4650$, soit $n_D^{16} = 1,4628$.

Analyse de la dipropylcyclohexanone directe. — L'analyse a été faite comme pour la dipropylcyclohexanone indirecte à partir de

(5) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 74.

30 gr. de cétone et de 18 gr. de benzaldéhyde. Le fractionnement final sous 20 mm. a donné :

107-142°...........	7 gr.	215-245°.........	28 gr.
142-215...........	3	Résidu..........	5

La fraction 215-245° a cristallisé par refroidissement et, par l'alcool, a donné 23gr,6 de cristaux bruts fondant à 46-47° et 1gr,2 de résines.

Le résidu, repris par l'alcool bouillant, a immédiatement fourni des cristaux (2gr,5 à l'état brut) fondant à 126-128° (également à l'état brut) et 1gr,8 de résine dont il n'a pas été isolé de benzylidénique.

De la seconde portion, nous n'avons pu obtenir de cristaux.

Quant à la portion de tête, un battage avec le bisulfite de sodium a laissé 4gr,1 de cétone qui ont été condensés avec 5gr,1 de benzaldéhyde ; ce deuxième traitement a donné 3 gr. de substance passant de 220 à 240° sous 19 mm. et 1gr,5 de queues. La fraction 220-240° a fourni 1gr,2 de cristaux fondant à 46-47° et surtout des résines : le résidu, repris à l'alcool, a conduit à 0gr,9 de tétrahydropyronique.

De 30 gr. de dipropylcyclohexanone directe il a donc été obtenu 31 gr. de combinaison benzylidénique brute et 24gr,8 de benzylidénique cristallisée contre 6gr,5 de tétrahydropyronique brute et 3gr,4 de pyronique cristallisée.

En faisant intervenir les poids des portions brutes, on trouve ainsi :

Isomère dissymétrique (α.α).......	87 0/0
— symétrique (α.α').........	13

En utilisant les poids des cristaux bruts de benzylidénique et de tétrahydropyronique, on aboutit aux pourcentages :

Isomère dissymétrique (α.α).......	91 0/0
— symétrique (α.α').........	9

Ces deux séries de nombres, bien qu'un peu plus divergentes que celles trouvées à propos de la dipropyleyclohexanoue indirecte, sont néanmoins du même ordre de graudeur.

III. — *Un dérivé sodé a-t-il une action sodante?*

Pour les raisons que nous avons indiquées précédemment (1), nous avons été amené à nous demander si le dérivé sodé d'une cyclohexanone ne pourrait pas agir sur une alcoylcyclohexanone au cours de la monoalcoylation pour donner une diallylcyclohexanone.

A. — *Essai de sodation de l'allylcyclohexanone par la cyclohexanone sodée.*

Pour mettre en relief une action de cette nature, nous avons opéré de la façon suivante : une certaine quantité de cyclohexanone (1 mol.) a été sodée par l'amidure de sodium (1 mol.) à la manière

habituelle en utilisant 1000 cm³ d'éther anhydre par 100 gr. de cétone; la quantité correspondante d'allylcyclohexanone a alors été mise en présence du dérivé sodé et une ébullition de deux heures a été pratiquée; après refroidissement, la quantité correspondante de bromure d'allyle a été ajoutée et l'opération a été terminée dans les conditions ordinaires.

Deux opérations ont donné les résultats suivants :

Cyclohexanone.....	63 gr.	Moyenne des résultats obtenus avec le même amidure dans sept essais en opérant avec 100 gr. de cétone et 1000 cm³ d'éther (en ramenant à 63 gr. de cétone)
Allylcyclohexanone.	88	
Bromure d'allyle ...	81	
Fractionnement sous 21 mm.		
70-88°................	15 gr.	16 gr
88-98° (monoallyl)...	83	28
98-110°................	9	5,5
110-128° (diallyl)........	13	5,5
128-150°	13	10
Résidu..................	25	11

Dans ces deux essais nous avons donc obtenu trois fois plus de cétone diallylée brute qu'avec le mode opératoire habituel. Quelle était la composition de cette cétone diallylée? Pour répondre à cette question, nous l'avons redistillée, et les 7 gr. de cœur ainsi isolés ont été hydrogénés au moyen d'un nickel formique et combinés ensuite à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La quantité de matière mise en œuvre étant assez faible, nous avons utilisé 1,5 mol. de benzaldéhyde pour 1 mol. de cétone afin d'éviter une nouvelle opération sur des quantités imperceptibles de cétone inaltérée. Après le traitement habituel, le fractionnement du résidu sous 16 mm. a donné :

30-150°......	4,5 gr.	210-245°.....	4,5 gr.
150-210......	traces	Queues......	1,2

Cette diallylcyclohexanone contient donc encore la cétone dissymétrique d'une façon prédominante.

Toutefois dans de précédents essais (2), il avait été déjà obtenu des quantités de diallylcyclohexanone un peu plus importantes; il fallait s'assurer que, dans ce dernier cas, le phénomène pouvait avoir une autre cause. Ces anciennes expériences avaient été réalisées avec une concentration cétonique plus forte et en utilisant l'iodure d'allyle au lieu du bromure; il convenait d'établir si la différence observée était la conséquence du changement de concentration. Nous avons donc répété les essais initiaux en conservant les conditions de concentration (100 gr. de cétone pour 600 gr. d'éther) mais en remplaçant l'iodure d'allyle par le bromure. L'amidure utilisé dans les expériences qui viennent d'être décrites a été également employé ici. Le fractionnement final sous 19 mm. a donné les résultats suivants :

	800 cm³ d'éther (600 gr.)		Moyenne de sept essais à la précédente concentration de 100 gr. de cétone pour 1000 cm³ d'éther.	
Jusqu'à 90°	12	27 gr.	27	74 gr.
— 90-103° (monoallyl)	15		47	
— 103-116°	35	45	9	18
— 116-126° (diallyl)	10		9	
— 126-155°	22	52	17	35
Résidu (condensation)	30		18	

Ce tableau montre que les portions de tête ont diminué d'importance tandis que les portions de queue et les produits de condensation ont augmenté de poids. La concentration paraît donc avoir une influence sur le développement de l'alcoylation.

La redistillation des 10 gr. de diallylcyclohexanone brute a fourni 7 gr. de cétone qui ont été hydrogénés et soumis à l'action de l'aldéhyde benzoïque à raison de 1 mol. de cétone pour 1gr,5 mol. d'aldéhyde. 5 gr. de cétone dipropylée ont ainsi donné 3gr,7 d'un liquide passant de 215 à 240° sous 18 mm. et 0gr,9 de résidu. Il y a donc toujours prédominance de la cétone dissymétrique.

B. — *Essai de sodation de la benzylcyclohexanone par l'allylcyclohexanone sodée.*

Le résultat de l'essai de sodation de l'allylcyclohexanone par la cyclohexanone sodée appelait encore une réserve. Le dérivé sodé de la cyclohexanone est peu soluble dans l'éther; par suite, au moment de la sodation, l'amidure, quoique bien porphyrisé et malgré une agitation énergique, peut en partie rester inaltéré par dépôt enrobant de dérivé sodé ; il pouvait en résulter qu'au moment de l'allylation, l'amidure remis à nu pouvait agir sur l'allylcyclohexanone et accroître la quantité de diallylcyclohexanone.

Par suite nous avons remplacé, dans notre précédente expérience, la cyclohexanone par l'allylcyclohexanone dont le dérivé sodé est nettement soluble dans l'éther ce qui permet d'éliminer par décantation l'amidure n'ayant pas réagi, et l'allylcyclohexanone par la benzylcyclohexanone, les deux cétones ainsi utilisées ayant des points d'ébullition très différents; une nouvelle allylation ne devait donner que les diallylcyclohexanones si le dérivé sodé n'a pas d'action sodante tandis que, dans le cas contraire, on devait trouver aussi une benzylallylcyclohexanone facilement séparable de la diallylcyclohexanone et des matières premières, et aisément caractérisable soit en benzylidénique d'α.α-benzylpropyl-, soit en tétrahydropyronique d'α.α'-benzylpropylcyclohexanone (6).

Un premier essai fut réalisé avec 30 gr. d'allylcyclohexanone et 40 gr. de benzylcyclohexanone préparée comme il sera indiqué plus loin. Il a été ainsi obtenu quelques grammes de liquide passant en 10 degrés autour du point d'ébullition présumé d'une benzylallyl-

(6) Les groupes benzyle et propyle n'entravent pas la formation des tétrahydropyroniques, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1077.

cyclohexanone: l'analyse ayant donné des nombres sensiblement en accord avec ceux qui caractérisent cette dernière substance, et l'hydrogénation ayant fait fixer un volume d'hydrogène à peu près égal à celui qui correspond à cette cétone, nous avons effectué un deuxième essai sur une plus grande quantité de matière.

60 gr. d'allylcyclohexanone ont été sodés par 17 gr. d'amidure de sodium dans 600 cm³ d'éther anhydre. Après un reflux de 3 heures, la solution éthérée a été décantée, 80 gr. de benzylcyclohexanone ont été ajoutés et une ébullition de deux heures a été maintenue; 53 gr. de bromure d'allyle ont été introduits et une nouvelle ébullition de 6 heures a terminé la réaction. Après le traitement habituel, un fractionnement effectué sous 18 mm. a donné les portions suivantes :

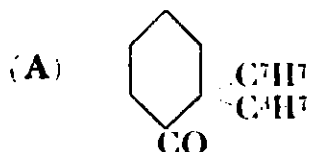
Jusqu'à 105°..........	19 gr.	175-178°..............	45 gr.
105-130°......	25	178-190°......	15
130-155°......	13	Résidu...............	6
155-175°......	23		

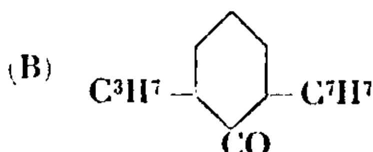
Un nouveau fractionnement des deux dernières portions distillées a fait obtenir 23 gr. d'un liquide passant de 178 à 190° sous 16 mm. L'hydrogénation de ce corps par un nickel formique à 65-70° en solution alcoolique, a fait fixer la quantité théorique d'hydrogène correspondant à une benzylallylcyclohexanone. Finalement nous avons isolé 16 gr. d'un liquide distillant à 176-179° sous 13 mm. dont l'analyse a correspondu exactement à ceux d'une benzylpropylcyclohexanone.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 9,66, C 0/0, 83,48. — Th. p. $C^{16}H^{22}O$: H 0/0, 9,56; C 0/0, 83,47. — *Constantes* : $d_{17} = 1{,}008$; $n_D^{17} = 1{,}5290$; R. M. : th. 70,30; tr. 70,67.

Nous avons tenu à nous assurer de l'homogénéité de cette substance. Dans ce but, la benzylcyclohexanone donnant immédiatement sa semicarbazone à froid, 5 gr. de benzylpropylcyclohexanone ont été mis en présence de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique, la quantité de semicarbazide représentant 10 0/0 de celle nécessaire pour la transformation totale des 5 gr. de cétone. Il n'y a pas eu précipitation immédiate, mais peu à peu un dépôt s'est produit; quatre fractions de semicarbazone ont été ainsi recueillies de 12 en 12 heures; le reste de la semicarbazide (60 0/0) a été alors introduit et six autres dépôts ont été isolés. Tous ont présenté le même point de fusion 203° tandis que la semicarbazone de la benzylcyclohexanone fond à 170-171° (déterminations faites côte à côte). — *Analyse.* — Trouvé N 0/0 : 14,4 ; th. p. $C^{17}H^{25}ON^{3}$: 14,6. La cétone isolée était donc bien la cétone cherchée.

Mais à quelle constitution répondait ce corps? A la formule A ou à la formule B ?





Pour répoudre à cette question, 5 gr. de benzylpropylcyclohexanone (1 mol.) ont été condensés avec 2gr,3 de benzaldéhyde (1 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec. Un liquide rouge brome a été engendré qui, après les traitements d'usage pratiqués après 48 heures de contact, a fourni 2gr,9 d'un liquide visqueux passant de 257 à 260° sous 14 mm. sans engendrer de produit supérieur. Ce liquide visqueux n'a pas cristallisé; il s'est révélé comme étant la combinaison benzylidénique de la cétone A.

Analyse. — Tr. H 0/0, 8,14; C 0/0, 87,15. — Th. p. $C^{23}H^{26}O$: H 0/0, 8,17; C 0/0, 86,79.

Ainsi la fixation d'un groupe allyle sur la benzylcyclohexanone a donné encore une cétone dissymétrique. Comment s'est fixé le groupe allyle, ou plus exactement comment la benzylcyclohexanone s'est-elle sodée? Il semble que ce soit par action du dérivé sodé de l'allylcyclohexanone, mais cela n'est pas absolument certain, car la solution éthérée décantée de dérivé sodé de l'allylcyclohexanone, n'était pas rigoureusement limpide et n'a pu être filtrée; un essai de filtration a montré que c'était là une opération très lente au cours de laquelle on risquait l'altération du dérivé sodé, sans atteindre un liquide rigoureusement limpide. En résumé il est bien possible qu'un dérivé sodé puisse avoir une action sodante, car la solution éthérée ne comportait qu'un louche en suspension, mais on ne peut être absolument affirmatif.

IV. — *Caractérisation de l'α.α'-dipropylcyclohexanone.*

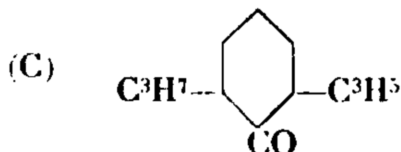
La synthèse de cette cétone a été effectuée par condensation de la propylcyclohexanone avec l'oxalate d'éthyle sous l'influence du méthylate de sodium, allylation du produit de condensation, élimination du groupe oxalyle, enfin hydrogénation de la propylallylcyclohexanone ainsi obtenue.

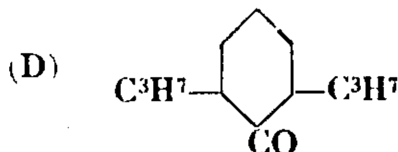
La propylcyclohexanone a été isolée par hydrogénation de l'allylcyclohexanone préparée par la méthode à l'amidure. La saturation de la liaison double a été très aisément réalisée au moyen d'un nickel formique provenant du nitrate de nickel. Cette cétone propylée a présenté les constantes suivantes : $Eb_{25} = 94\text{-}95°$, $n_D^{14} = 1,4555$ en accord avec celles précédemment trouvées par Vavon et Anziani (7); elle donne très lentement une combinaison bisulfitique.

α-Propyl-α'-allyl-cyclohexanone (C). — Nous avons appliqué de la manière suivante la méthode de Kötz et Blendermann (8). 90 gr. de propylcyclohexanone mélangés à 98 gr. d'oxalate d'éthyle ont été condensés avec cet éther à — 15° par addition progressive de 270 cm³ de méthylate de sodium également refroidi à — 15°, contenant 13gr,5 de sodium. Ce mélange est devenu visqueux et a pris une teinte jaunâtre. Après un contact de 20 heures, élimination de 175 cm³ d'alcool sous un vide partiel, 83 gr. de bromure d'allyle ont été ajoutés au résidu de distillation. Après homogénéisation de la

(7) Vavon et Anziani, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 1638.
(8) Kötz et Blendermann, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3704.

masse, la matière a été répartie en plusieurs tubes scellés qui ont été chauffés pendant 9 heures à 145-150°. Le contenu des divers tubes a alors été joint et l'ensemble a été saponifié en chauffant pendant une heure et demie avec 25 gr. de potasse alcoolique. Après traitement d'usage il a été isolé 35 gr. d'un corps passant à 108-109° sous 12 mm., l'α-propyl-α'-allylcyclohexanone comme le montre l'analyse suivante : trouvé : H 0/0, 11,47 ; C 0/0, 80,08. — Th. p. $C^{12}H^{20}O$: H 0/0, 11,11 ; C 0/0, 80,00. Cette cétone a présenté les constantes suivantes : $Eb_{12} = 108\text{-}109°$; $d_{15} = 0.9122$; $n_D^{15} = 1,4691$; R. M. tr. et th. : 54,96.





α.α'-Dipropylcyclohexanone (D). — L'hydrogénation de la cétone précédente par un nickel formique à 70° en milieu alcoolique, a très aisément donné la cétone cherchée.

Analyse. — Tr : H 0/0, 12,24 ; C 0/0, 78,68. — Th. p. $C^{12}H^{22}O$: H 0/0, 12,08 ; C 0/0, 79 12. — *Constantes* : $Eb_{15} = 115,0\text{-}115°,5$; $d_{14} = 0,8955$; $n_D^{14} = 1,4581$; R. M. tr. 55,47 ; th. 55,43.

Caractérisation de l'α.α'-dipropylcyclohexanone. — 2 gr. de cétone (1 mol.) et 2gr,6 de benzaldéhyde (th. 2,3 pour 2 mol.) ont été condensés sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; il y a eu prise en masse presque immédiate. Nous avons ainsi obtenu 3gr,7 de cristaux bruts soit un rendement de 90 0/0. Après purification par cristallisation dans l'alcool, le point de fusion s'est fixé à 128°. Le point de fusion à l'épreuve du mélange avec le corps fondant à 127-127°,5 obtenu dans l'analyse de la dipropylcyclohexanone d'alcoylation, a donné le même nombre.

V. — *Préparation de l'α.α-dipropylcyclohexanone.*

L'étude de la composition de la diallylcyclohexanone d'alcoylation nous ayant donné de grandes quantités de benzylidènedipropylcyclohexanone, nous avons essayé d'étendre encore à cette benzylidénique, la réaction de régénération de la cétone correspondante, réaction utilisée par Martine à propos de la benzylidènementhone (9) étendue ensuite aux benzylidéniques d'α-méthyl-, α.α-diméthyl-, d'α.α-méthylbenzylcyclohexanones (10). Cette recherche a permis d'établir nettement le processus d'action de la potasse alcoolique sur une benzylidénique et a montré que l'alcool éthylique est le meilleur milieu de réaction.

La quantité de benzylidènedipropylcyclohexanone dont nous disposions s'étant révélée insuffisante, nous avons réalisé de nouvelles allylations de cyclohexanone et de nouvelles hydrogénations

(9) Martine, *Ann. Chim. Phys.*, 1904 (8), t. 3, p. 49.
(10) R. Cornubert, Chr. Borrel et A. Maurel, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 449.

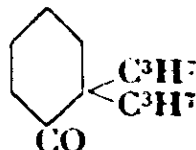
de diallylcyclohexanone. Les allylations n'ont pas apporté le moindre renseignement nouveau; par contre les hydrogénations ont fait noter quelques singularités concernant l'activité des catalyseurs.

Dans une première opération, un nickel formique provenant du nitrate n'a pas fixé la moindre quantité d'hydrogène; un autre préparé à partir du sulfate, a tout hydrogéné avec la plus grande facilité. Par contre, dans un deuxième essai, un nickel formique obtenu à partir du nitrate, a immédiatement transformé la totalité de la diallylcyclohexanone en dipropylcyclohexanone.

Une troisième opération a fait connaître des résultats tout à fait inattendus (56 gr. de cétone avaient été mis à réagir). Un premier nickel formique préparé à partir du nitrate s'est révélé absolument inactif; un deuxième n'a pas davantage induit l'hydrogénation. Un troisième n'a fait commencer l'hydrogénation qu'après 15 minutes d'agitation; son activité s'est développée peu à peu et il a permis de fixer 14,5 l. d'hydrogène en 6 heures à la vitesse maxima de 325 cm³ en 5 minutes atteinte au bout de 20 minutes après le départ de l'opération. Il faut noter que le formiate avait été trop chauffé au cours de la dessiccation dans le vide et avait subi un commencement de décomposition partielle si bien qu'en le sortant du tube laboratoire pour le broyer, il avait pris feu. Contrairement à ce qu'on observe généralement, il a fallu maintenir la température à 68-70°. Entre 60 et 68°, températures habituelles de ces opérations, l'hydrogénation ne s'est pas produite; au-dessus de 70° elle se trouvait ralentie.

Or ce catalyseur, qui avait eu tant de mal à manifester son activité, s'est trouvé doué d'un grand pouvoir réactionnel; la solution alcoolique de dipropylcyclohexanone ayant été décantée autant que faire se peut, une nouvelle solution de 59 gr. de diallylcyclohexanone a été ajoutée sur le catalyseur. L'hydrogénation est immédiatement partie, mais à 68° la réaction était paresseuse et ce n'est qu'à 73-74° qu'elle s'est réellement accélérée, atteignant 500 cm³ en cinq minutes à la trentième minute pour décroître ensuite un peu, conservant jusqu'à la fin une allure assez rapide (150 cm³ en 5 minutes) de sorte que l'hydrogénation s'est arrêtée très brusquement.

Régénération de l'α.α-dipropylcyclohexanone



227 gr. de dipropylcyclohexanone distillant à 120-127° sous 20 mm. ont été condensés avec le benzaldéhyde et ont fourni 204 gr. de combinaison benzylidénique brute dont il a été extrait 145 gr. de benzylidénique cristallisée pure. Cette benzylidénique a été traitée par la potasse éthylique suivant le mode opératoire précédemment établi (10) qui s'est encore révélé le meilleur. Des essais qui vont être relatés plus loin sur l'influence de la nature de l'alcool n'ont pas apporté d'amélioration au rendement, bien au contraire, mais ont fait connaître un résultat nouveau.

La benzylidénique (120 gr.) a été attaquée par fractions de 15 gr. et les produits d'action ont été joints pour le traitement ultérieur : précipitation par l'eau, épuisement au benzène, distillation. Cette dernière opération nous a fait isoler des produits de tête contenant la cétone cherchée et des produits de queue qui ont été traités de nouveau par la potasse alcoolique et ont permis d'obtenir une nouvelle quantité de dipropylcyclohexanone brute. Une redistillation sous 19 mm. de cette cétone brute a donné 13 gr. de matière passant de 94 à 110° et 47 gr. de liquide distillant de 110 à 125°. Ces deux fractions ont été traitées par le chlorhydrate de semicarbazide.

La portion 94-110°, qui contenait surtout du benzène, a fourni 5 gr. de semicarbazone brute qui, après purification dans l'alcool, a donné 0gr,5 d'un corps fondant à 204-205°. Un microdosage d'azote par le microdumas, a accusé une teneur de 26,4 0/0 ; or la semicarbazone de la dipropylcyclohexanone contient 17,6 0/0 d'azote tandis que celle du benzaldéhyde en contient 25,8 0/0. L'expérience nous a montré qu'il s'agissait bien de la semicarbazone du benzaldéhyde ; celle-ci a fondu à 214° en même temps que notre semicarbazone en chauffant lentement le bain d'acide sulfurique ; le mélange des deux produits a fondu à 226° en même temps que la semicarbazone du benzaldéhyde (en chauffant plus rapidement).

La fraction 110-125° a fourni 38 gr. de semicarbazone brute qui ont donné, par cristallisation dans l'alcool, 28 gr. de semicarbazone pure fondant à 177-178°. Cette substance, assez difficilement hydrolysable par l'acide sulfurique dilué, a donné 17 gr. d'α.α-dipropylcyclohexanone pure, soit un rendement de 19 0/0 par rapport à la benzylidénique mise en œuvre. Elle a présenté les constantes suivantes :

$Eb_{18} = 120\text{-}121°$; $d^{15,5} = 0,9086$; $n_D^{15,5} = 1,4639$; R.M. tr. 55,26; th. 55,43

en accord avec celles précédemment trouvées par Meerwein qui a préparé ce corps d'une tout autre manière (11).

L'identification des deux semicarbazones établit la nature du phénomène ; le benzaldéhyde se trouvant en milieu alcalin doit subir la réaction de Cannizzaro et l'on n'en retrouve plus que des traces.

Influence de la nature de l'alcool sur la régénération de la cétone.

La régénération des cétones à partir de leurs benzylidéniques s'effectuant avec un rendement quelconque lorsqu'on utilise la potasse éthylique, nous nous sommes demandé si une modification de la température de réaction par changement de l'alcool employé comme milieu, n'apporterait pas une amélioration à ce rendement. Dans ce but, des essais ont été effectués avec la benzylidène-α-méthylcyclohexanone en employant le mode opératoire mis au point précédemment, mais en remplaçant l'alcool éthylique par les alcools

(11) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 163.

méthylique, isobutylique et isoamylique ; dans chaque cas 15 gr. de benzylidénique ont été traités.

Avec l'alcool méthylique il n'a été obtenu que quelques gouttes de cétone tandis que 10 gr. de combinaison benzylidénique ont été récupérés ; on n'a pu en extraire que 7 gr. de combinaison benzylidénique pure.

Avec l'alcool isobutylique, 1gr,5 de cétone ont été isolés passant de 90 à 110° sous 81 mm. tandis que 3 gr. d'un autre liquide distillaient de 100 à 115° sous 25 mm., avant 7 gr. d'un produit visqueux de point d'ébullition 205-235° sous 22 mm. ; ce dernier n'a pas cristallisé

Enfin avec l'alcool isoamylique, il a été obtenu 2 gr. de cétone brute, 6gr,5 d'un liquide passant de 105 à 120° sous 22 mm. (surtout de 105 à 112°) à côté de produits supérieurs (8 gr.).

L'alcool éthylique est donc celui qui convient le mieux pour la régénération des cétones ; l'alcool méthylique donne une action à peine marquée, l'alcool amylique est celui qui a fourni le plus abondamment une nouvelle substance. Par suite nous avons refait un certain nombre d'attaques de benzylidène-α-méthylcyclohexanone par la potasse amylique et nous avons ébauché l'étude du corps nouveau ainsi formé ; 45 gr. de cette benzylidénique, traités par fractions de 15 gr. nous ont donné 10 gr. d'un liquide à odeur de camomille, bouillant à 107-109° sous 20 mm. de constantes $d_{11} = 0,9201$; $n_D^{11} = 1,4798$; et dont l'analyse a conduit aux résultats suivants : H 0/0, 11,57, 11,31 ; C 0/0, 76,77, 76,58. Ces données analytiques sont en accord avec la formule $C^{17}H^{30}O^2$: H 0/0, 11,28 ; C 0/0, 76,69, ce qui représenterait une condensation d'une molécule d'α-méthylcyclohexanone et de deux molécules d'aldéhyde isovalérique avec perte d'une molécule d'eau. (Il faut noter que la réfraction moléculaire n'est pas en accord avec cette formule : tr. 82,1 ; th. 78,0).

Aussi avons-nous cherché à mettre en évidence l'intervention de l'α-méthylcyclohexanone et à déceler l'aldéhyde isovalérique.

Pour ce qui est de l'α-méthylcyclobexanone, il faut noter en effet que le point d'ébullition du corps obtenu, exclut son rattachement à la benzylidénique mise en œuvre. D'ailleurs, en traitant 20 gr. d'α-méthylcyclohexanone par 37 gr. de potasse dissous dans 200 cm³ d'alcool amylique dans les conditions précédentes, nous avons obtenu un liquide rougeâtre, qui, battu à l'eau acidulée, est devenu jaunâtre. Après traitement convenable, nous avons isolé 5 gr. d'un liquide passant à 110-115° sous 20 mm. et présentant l'odeur de camomille précédemment relatée.

Quant à l'aldéhyde isovalérique nous l'avons décelé par la fuchsine décolorée à l'anhydride sulfureux, par le nitrate d'argent ammoniacal, et par sa combinaison bisulfitique qui s'est formée lentement dans la petite quantité de liquide qui a passé à 80-85° lors de l'élimination de l'alcool amylique formant milieu de réaction. (Nous l'avons d'ailleurs décelé aussi, mais en quantité nettement plus faible, dans l'alcool même avant son utilisation). De plus l'acidification de l'eau ayant servi à la reprise de la solution amylique en fin d'opération, a permis de déceler une petite quan-

tité d'acide isovalérique. Il convient d'ajouter qu'en faisant bouillir une solution amylique de potasse, nous n'avons pu obtenir une quantité importante ni d'aldéhyde, ni d'acide isovalérique, de sorte que nous ne pouvons affirmer que l'aldéhyde isovalérique intervient effectivement dans la formation du corps qui nous occupe.

Nous n'avons pas poussé nos recherches sur cette question.

VI. — *Note sur la préparation du bromure d'allyle.*

Les précédentes recherches nous ont fait consommer de grandes quantités de bromure d'allyle. Pour le préparer, nous nous sommes adressé au mode opératoire indiqué par Merling et Jacobi (12) ; d'après ces auteurs il faut opérer de la façon suivante : « Dans de l'alcool allylique on fait passer de l'acide bromhydrique en refroidissant jusqu'à saturation complète ; l'augmentation de poids correspond alors exactement à une molécule d'acide bromhydrique ». En poursuivant le traitement comme ces auteurs l'indiquent, on doit obtenir un rendement de 92 0/0.

En appliquant ce mode opératoire nous n'avons eu qu'un rendement de 37 0/0. Nous avons alors étudié cette réaction et avons observé que le mode opératoire de Merling et Jacobi comporte une inexactitude : la saturation complète en acide bromhydrique ne correspond pas à une molécule-gramme de ce corps, et plus on fixe d'acide bromhydrique au delà d'une molécule-gramme, plus faible est le rendement en bromure d'allyle et aussi plus grande est la quantité de produits supérieurs, ce qui est tout à fait naturel. Des essais systématiques portant sur la température de réaction et sur la quantité d'acide bromhydrique fixée, nous ont fait modifier de la manière suivante le commencement du mode opératoire de Merling et Jacobi : dans 100 gr. d'alcool allylique on fait passer de l'acide bromhydrique à une température inférieure à 0° en agitant constamment et en arrêtant le passage lorsque l'augmentation de poids représente 145 à 155 gr. (la quantité équimoléculaire est 140). On abandonne à soi-même pendant 12-15 heures en refroidissant pendant la première partie de cette période, puis on fait bouillir pendant deux heures. En terminant comme l'indiquent Merling et Jacobi on obtient un rendement de 80-85 0/0. Toutes autres conditions expérimentales nous ont donné des rendements inférieurs.

VII. — *Benzylation de la cyclohexanone.*

525 gr. de cyclohexanone ont été traités par fractions de 75 gr. ; pour cette quantité il a été employé 30 gr. d'amidure de sodium et 800 cm³ d'éther anhydre ; le bromure de benzyle (132 gr.) a produit une réaction vive. Après les traitements d'usage, une distillation sous 15 mm. a donné les portions suivantes :

30-162°	272 gr.
162-172	315
Résidu	87

(12) Merling et Jacobi, *Lieb. Ann.*, 1894, t. 278, p. 11.

1° *Etude de la fraction 162-172°*

M. Tiffeneau (13) qui a déjà utilisé cette méthode pour faire la benzylcyclohexanone, indiquant que cette dernière donne une semicarbazone fondant à 166-167°, nous avons traité cette portion en solution hydroalcoolique à froid par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium, ce qui a donné immédiatement une abondante précipitation de semicarbazone que des cristallisations dans l'alcool ont rapidement amené à point de fusion fixe (170-171°). On ne pouvait en effet songer à avoir une cétone pure par nouveau fractionnement du produit brut, la benzylcyclohexanone risquait d'être souillée d'une petite quantité de cyclohexylidènecyclohexanone ($Eb_{20} = 149°$) dont on ne peut éviter la formation pour une petite quantité, même en opérant avec une très forte dilution d'éther.

L'hydrolyse des 210 gr. de semicarbazone obtenue par l'acide sulfurique dilué à 10 0/0, a donné 140 gr. de benzylcyclohexanone pure présentant les constantes suivantes :

F. 30° $Eb_{20} = 167-168°$ $n_D^{23} = 1,5342$ $d_{23} = 1,0298$
R.M. th. 56,45 tr. 56,75

Propriétés de l'α-benzylcyclohexanone. — En plus de la semicarbazone, cette cétone engendre facilement une combinaison bisulfitique, au moins en employant un excès de bisulfite de sodinm. Elle engendre également une combinaison benzylidénique sous l'influence du méthylate de sodium, de l'éthylate de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

Cette combinaison benzylidénique a été obtenue avec un rendement de 30 0/0 en employant le méthylate à la concentration de 0gr,6 de sodium dans 25 cm³ d'alcool méthylique pour 5 gr. de cétone, et avec un rendement de 40 0/0 en prenant 4 gr. de sodium dans 50 cm³ d'alcool méthylique pour la même quantité de cétone. Un essai à l'éthylate, réalisé dans les conditions du premier essai au méthylate, a donné un rendement d'environ 20 0/0.

De plus 6 gr. de benzylcyclohexanone (1 mol.) et 3gr,4 de benzaldéhyde (1 mol.) ont été condensés sous l'influence de l'acide chlorhydrique dans les conditions ordinaires, ce qui a engendré un liquide visqueux de teinte fleur de pêcher. Cette condensation a fait isoler 4gr,1 d'un liquide distillant à 255-265° sous 20 mm. ; il est resté un résidu pesant 1 gr. Le produit distillé a aisément fourni 3gr,2 de cristaux de benzylidénique pure.

Celle-ci fond à 75-76° et bout à 267° sous 25 mm

Analyse. — Tr. : H 0/0, 7,45; C 0/0, 86,79. — Th. p. $C^{20}H^{20}O$: H 0/0, 7,24; C 0/0, 86,95.

Dans de précédentes études sur l'α.α'-dibenzylcyclohexanone (14) cette cétone avait été isolée avec le point de fusion 122° ; dans un cas cependant une substance fondant à point fixe à 103° et ayant la composition d'une dibenzylcyclohexanone, avait été rencontrée. Nous avons essayé de retrouver cette dernière en hydrogénant la benzylidènebenzylcyclohexanone sous l'influence d'un nickel for-

(13) Tiffeneau, *Bull.*, 1922, t. 31, p. 331.
(14) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.*, 1929, t. 45, p. 1148.

mique en milieu alcoolique à la température de 70° environ. Il a été ainsi obtenu un corps fondant à 121° qui, à l'épreuve du mélange avec la cétone fondant à 122° précédemment examinée, a maintenu son point de fusion.

2° *Etude du résidu de distillation.*

Un nouveau fractionnement de ce résidu sous 13 mm. a conduit aux portions suivantes :

Jusqu'à 224°, 15 gr. (A) 224-225°, 43 gr (B) Résidu, 25 gr. (C)

Nous avons pensé tout d'abord que la portion 224-225° devait constituer la dibenzylcyclohexanone. Cependant ce produit se présentant sous la forme d'un liquide jaune visqueux et ne cristallisant qu'avec une extrême lenteur (au bout d'un mois d'abandon les germes cristallins étaient à peine visibles), cette substance ne devait pas être pure, l'analyse nous l'a montré d'ailleurs : tr. : H 0/0, 8,62, 8,46 ; C 0/0, 85,48, 85,01. — Th. p. $C^{20}H^{20}O$: H 0/0, 7,91 ; C 0/0, 86,32. *A priori* l'impureté ne pouvait être qu'une substance à trois noyaux, la benzylcyclohexylidènecyclohexanone (H 0/0, 8,63 ; C 0/0, 85,07). Nous avons par suite cherché à isoler la dibenzylcyclohexanone, et, nous inspirant de résultats antérieurs (15), les trois précédentes portions ont été traitées à l'ébullition de l'alcool pendant 12 heures par un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium (5 mol. pour 1 mol. de cétone). Par précipitation par l'eau il a été obtenu des cristaux enrobés dans une masse gommeuse ; cette pâte, de teinte verdâtre, se rassemble très facilement avec un agitateur, et, par reprise à l'alcool, conduit à des cristaux.

La portion A n'a ainsi donné qu'une espèce de cristaux fondant à 198-199° après recristallisation dans l'alcool, substance très peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool bouillant. La purification de cette oxime est très pénible. La fraction B, à côté de cette oxime, a fourni une autre oxime de point de fusion 121°, très soluble dans l'alcool bouillant et peu soluble dans l'alcool froid ; elle y existe, semble-t-il pour environ 50 0/0. La portion C enfin, a également donné ces deux oximes, mais l'oxime 121° s'est formée en quantité beaucoup plus grande qu'avec la portion B.

Des épreuves de mélange ont montré l'identité des corps de même point de fusion et l'analyse a révélé que l'oxime fondant à 121° provient d'une dibenzylcyclohexanone I et que celle fondant à 198-199° doit dériver de la benzylcyclohexylidènecyclohexanone II :

	Trouvé			Théorie			
	H 0/0	C 0/0	N 0/0	H 0/0	C 0/0	N 0/0	
Oxime 121°	8,32	81,69	5,20	(I) 7,84	81,91	4,77	$C^{20}H^{23}NO$
— 198-199°..	9,24	80,91	5,25	(II) 8,83	80,56	4,95	$C^{19}H^{25}NO$

(15) R. Cornubert et Chr. Borrel, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 643 (Note).

L'hydrolyse de l'oxime fondant à 121° par l'acide sulfurique à 10 0/0 bouillant, s'est révélée comme une opération très difficile. Après 9 heures de chauffage le solide était converti en un liquide trouble qui, par distillation fractionnée, a conduit à une substance que des recristallisations dans l'alcool ont fait fondre à 53-54°, point de fusion qui s'est maintenu par mélange avec l'α.α-dibenzylcyclohexanone obtenue lors de la benzylation de l'α-benzylcyclohexanone.

Quant à l'autre oxime, nous avons d'abord voulu l'hydrolyser par l'acide oxalique à 20 0/0 mais sans résultat; l'acide sulfurique à 10 0/0, d'abord par une ébullition de 12 heures, puis par chauffage en tube scellé à 150° pendant 24 heures, n'a pas hydrolysé la moindre trace de substance.

Benzylation de l'α-benzylcyclohexanone.

40 gr. d'α-benzylcyclohexanone pure ont été traités par 11 gr. d'amidure dans 500 cm³ d'éther anhydre; la sodation n'a commencé qu'en chauffant et s'est poursuivie sans difficulté; 48 gr. de bromure de benzyle ont été alors ajoutés; ce dernier a réagi à chaud. La distillation sous 20 mm. a donné:

Jusqu'à 140°......	7 gr.	245-285°..........	12 gr.
140-225...	4	285-310..........	8
225-245...	33		

La troisième portion, qui a passé surtout de 240 à 245°, a formé un liquide très visqueux; après plusieurs jours d'abandon, le produit n'ayant pas cristallisé a été repris par l'alcool tiède en quantité juste suffisante pour une dissolution; par refroidissement s'est développée une cristallisation qui a donné une petite quantité d'un corps qu'une purification dans l'alcool a amené à fondre à 103°. Il n'en a été obtenu que 0gr,2. Une microanalyse faite au laboratoire de M. le prof. Nicloux a donné le résultat suivant: trouvé: H 0/0, 8,16, 8,12; C 0/0, 86,7, 86,7. — Th. p. $C^{20}H^{22}O$; H 0/0, 7,94; C 0/0, 86,35. Il s'agit donc de l'α.α'-dibenzylcyclohexanone déjà décrite (14).

La concentration de la solution alcoolique ayant déposé le corps F. 103°, a fourni une dibenzylcyclohexanone apparaissant tantôt à l'état solide, tantôt à l'état liquide et se prenant ensuite lentement. Ce corps a fondu à 53-54° et s'est révélé comme étant une dibenzylcyclohexanone. Tr.: H 0/0, 8,09; C 0/0, 85,90. — Th. p. $C^{20}H^{22}O$: H 0/0, 7,94; C 0/0, 86,35. Cette cétone a été condensée avec l'aldéhyde benzoïque en opérant de la manière suivante: 5 gr. de cétone ont été additionnés de 2gr,3 de benzaldéhyde (th. 1,9) et de 15 cm³ d'éther pour solubiliser les deux substances; le liquide a alors été saturé d'acide chlorhydrique à 0°. Après deux jours de contact, le traitement habituel a conduit avec un rendement de 67 0/0 à un corps blanc fondant à 105-106° dont l'analyse a donné des nombres en harmonie avec la formule $C^{27}H^{26}O$. Tr.: H 0/0, 7,33; C 0/0, 88,18. — Th.: H 0/0, 7,10; C 0/0, 88,51. C'est donc la benzylidène-α.α-dibenzylcyclohexanone. Il a été obtenu 12gr,3 de cette α.α-dibenzylcyclohexanone à côté de 13 gr. de produits visqueux qui ont cristallisé

lentement et dont, au bout de deux mois, après étalement sur porcelaine poreuse, il a été obtenu 8 nouveaux gr. de cristaux bruts dont des cristallisations ont fait isoler 2gr,8 de cristaux purs fondant à 53-54°. Il y a donc presque uniquement formation du dérivé dissymétrique.

Cette benzylidénique (2gr,8) a été très facilement hydrogénée par un nickel formique dans les conditions habituelles et a fourni ainsi un corps que des cristallisations dans l'alcool ont fait fondre à 57-58°. L'analyse de ce corps a donné des résultats inattendus, un peu différents de ceux correspondant à la tribenzylcyclohexanone I mais en harmonie avec la composition d'un corps de formule 8 mol. tribenzylcyclohexanone, 1 mol. alcool. II.

Analyse. — Tr : H 0/0, 7,73, 7,75 ; C 0/0. 87,84, 87,16. I. Th. p. $C^{27}H^{28}O$: H 0/0, 7.61 ; C 0/0, 88,04. — II. $8C^{27}H^{28}O.C^2H^5OH$: H 0/0, 7,69; C 0/0, 87,49.

Nous avons voulu vérifier cette idée : à cet effet le produit a été maintenu dans un tube à point de fusion à 150° pendant deux heures ; malheureusement par refroidissement, il est resté obstinément à l'état liquide ; par chauffage à l'étuve à 140° pendant deux heures dans une nacelle et nouvelle analyse, le produit a présenté la même composition ; le corps n'avait pas recristallisé après étuvage. Néanmoins ce point de fusion nous paraît très bas si l'on considère la succession des diverses benzylcyclohexanones.

α-Benzylcyclohexanone......	F. 30°
α.α-Di —	53-54°
α.α'-Di	122 et 103° (14)
α.α.α'.α'-Tétra	174° (16)

(Faculté des Sciences de Nancy.)

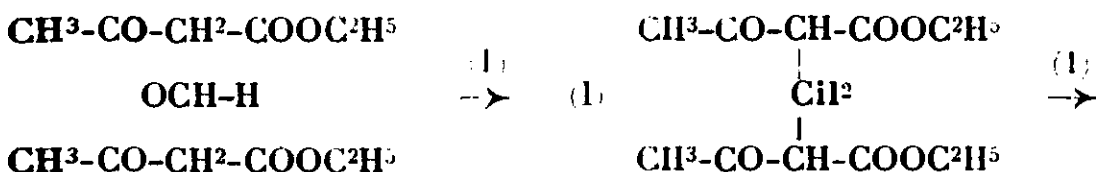
N° 121. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (9e mémoire). Méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone; par MM. R. CORNUBERT et A. MAUREL.

(7.7.1931.)

Nous examinerons d'abord la préparation de cette cétone, ensuite son alcoylation.

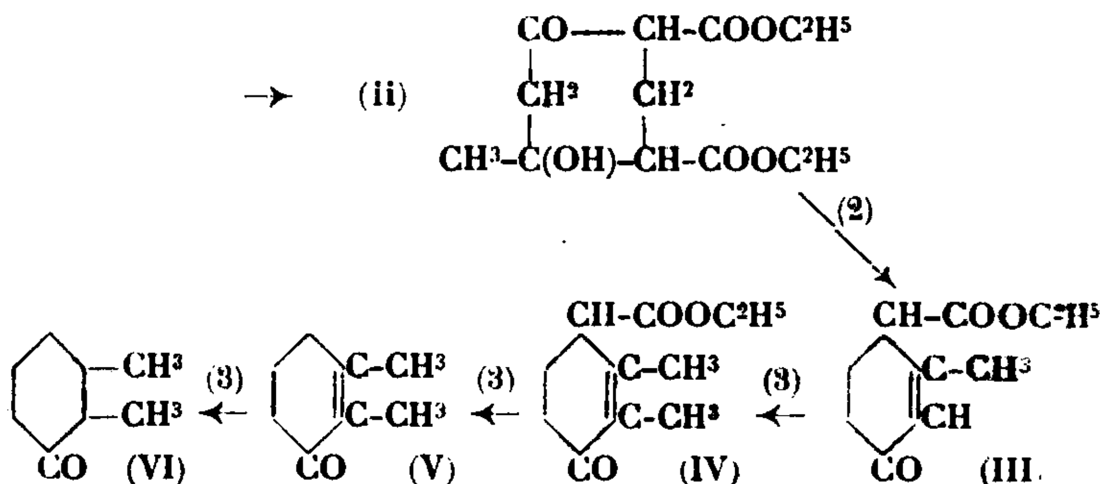
A. — *Préparation de la β.α-diméthylcyclohexanone.*

Cette cétone a été obtenue au départ de l'acétylacétate d'éthyle par une suite de réactions déjà décrites soit par Rabe soit par Kötz et leurs collaborateurs. Ces auteurs n'ayant pas toujours donné des détails suffisants, nous noterons les observations que nous avons eu l'occasion de faire. Les réactions successives utilisées ont été les suivantes :



CH^3-CO-CH^2-$COOC^2H^5$ + OCH-H + CH^3-CO-CH^2-$COOC^2H^5$ —(1)→ CH^3-CO-CH-$COOC^2H^5$ / CH^2 / CH^3-CO-CH-$COOC^2H^5$ —(1)→

(16) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull.*, 1928, t. 43, p. 74.
(1) Rabe, *Lieb. Ann.*, 1904, t. 332, p. 1.



1° *Préparation du 3-méthylcyclohexanol-3-one-1-dicarbonate d'éthyle-4.6* (II).

Nous avons employé le mode opératoire de Rabe (1) qui consiste à mettre 520 gr. d'acétylacétate d'éthyle en présence de 60 gr. de trioxyméthylène finement pulvérisé et de 20 gr. de pipéridine. Il y a élimination d'eau donnant le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle I et cyclisation sous l'influence de la pipéridine (4). Il faut refroidir à cause du fort échauffement qui se produit; le trioxyméthylène disparait progressivement et, lorsque la majeure partie de ce dernier est entrée en réaction, on ajoute du sulfate de sodium sec pour fixer l'eau. Après deux jours de contact à 0°, on sépare le sulfate de sodium; le cétoalcool cristallise ensuite bientôt.

Ce mode opératoire nous a fait faire les remarques suivantes :

a) Le refroidissement par un courant d'eau doit être pratiqué dès que la température commence à s'élever; si on la laisse prendre une valeur trop élevée, la réaction acquiert une telle allure que des projections de matière se produisent.

b) La cristallisation du cétoalcool peut être très pénible; dans un premier essai, la cristallisation ne s'est produite qu'après trois mois d'abandon dans une glacière; il est donc bon de conserver des germes.

c) La déshydratation par le sulfate de sodium paraît superflue; dans notre dernier essai, une rentrée d'eau s'étant produite accidentellement dans un liquide en essorage pour séparation du sulfate de sodium, nous avons obtenu un rendement meilleur que les autres fois, 208 gr. de cétoalcool semi purifié au lieu de 170 à 185.

d) En portant la quantité d'acétylacétate d'éthyle, de 520 à 560 gr., le rendement en cétoalcool s'est élevé à 280 gr. contre 170-185 dans les autres cas.

e) Il faut noter que le cétoalcool ne se dépose complètement

(2) Rabe et Rahm, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 969.
(3) Kötz, Blendermann, Mahnert et Rosenbusch, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 400, p. 72.
(4) L'opération peut aussi se faire en deux temps : 1° préparation du méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle I par l'acétylacétate d'éthyle et la solution aqueuse d'aldéhyde formique; 2° cyclisation à la pipéridine. Ce mode opératoire ne nous a pas donné satisfaction.

qu'eu quinze jours environ; il convient donc de faire un premier essorage après trois jours de contact pour voir le moment où la cyciisatiou est terminée.

f) Le cétoalcool pur fond à 90-92°; mais il n'est pas nécessaire d'avoir un corps rigoureusement pur pour réaliser la suite des opérations précédemment indiquées; il suffit d'employer un corps mis à digérer à froid dans l'alcool à 60 0/0 et essoré (il fond alors aux environs de 80°).

2° *Préparation de l'éther de Hagemann* (III).

Nous avons utilisé le mode opératoire de Rabe et Rahm (2) qui consiste à chauffer l'éther II avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium; nous ne donnerons aucun détail si ce n'est que pour gagner du temps nous avons finalement épuisé au benzène au lieu d'employer l'éther. Les opérations épuisées au benzène ont donné un rendement d'environ 20 0/0 supérieur à celui obtenu par épuisement à l'éther. Quatre opérations (deux à l'éther, deux au benzène) effectuées avec 136 gr. de cétoalcool à chaque essai, ont fourni ensemble 186 gr. d'éther de Hagemann brut passant de 150 à 155° sous 20 mm. dont la redistillation a donné 130 gr. de produit pur distillant à 135-136° sous 9 mm. L'éther de Hagemann ainsi isolé, déjà examiné par Hagemann (5) et par Rabe et Rahm (2), a présenté les constantes suivantes :

$n_D^{20} = 1,4857$ $d_{20} = 1,0702$ R.M. : tr. 48,80, th. 47,25 E.M. : + 1.55

L'exaltation provient de la conjugaison entre la liaison double nucléaire et la liaison double carbonylique.

3° *Méthylation de l'éther de Hagemann* (donnant le corps IV).

Kötz et ses collaborateurs (3), pour cette opération, disent simplement : « L'éther de Hagemann est transformé par l'éthylate de sodium et l'iodure de méthyle, en éther méthylé ». Nous donnerons par suite notre mode opératoire qui n'est pas le résultat d'essais systématiques et qui par suite doit être susceptible d'améliorations, surtout au point de vue du temps de réalisation; dans une solution d'éthylate de sodium contenant 8gr,5 de sodium (th. 8,85) dans 150 cm³ d'alcool absolu, refroidie à — 10°, on introduit 70 gr. d'éther de Hagemann dissous dans 130 cm³ d'alcool absolu; on abandonne à soi-même pendant 24 heures en laissant remonter la température et maintient ensuite à la température ambiante; on ajoute alors l'iodure de méthyle et laisse de nouveau en contact pendant 24 heures; finalement on chauffe au reflux pendant 4 heures. On précipite par l'eau, épuise au benzène, chasse le solvant et fractionne. Sous 10 mm. il a été ainsi obtenu 60 gr. de produit passant de 138 à 139° présentant les constantes suivantes :

$d_{20} = 1,0659$ $n_D^{20} = 1,4881$ R.M. : tr. 53,0, th. 51,9 E.M. : + 1,1

L'effet de la conjugaison se fait encore sentir ici, mais moins que dans l'éther non méthylé, résultat en accord avec les travaux

(5) Hagemann, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 876.

d'Auwers et d'Eisenlohr sur l'effet des perturbations sur les conjugaisons (6). Il convient d'ailleurs d'ajouter que ce produit méthylé contenait une petite quantité de produit non méthylé; les constantes sont donc données à titre d'indication.

La question se posait de savoir si la méthylation avait été totale. A cet effet 2 gr. d'éther méthylé ont été mis en milieu hydroalcoolique en présence de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, à raison d'abord de 1/10 de la quantité nécessaire, ce qui a donné un dépôt fondant à 185-187°; puis les 9/10 du chlorhydrate de semicarbazide ont été ajoutés; un premier dépôt a alors fondu à 194-196° (à 203-205° après recristallisation) et un deuxième à 204-205°; Kötz indique 202°. Il semble donc qu'il reste une petite quantité de produit non méthylé, la semicarbazone de l'éther de Hagemann non méthylé fondant à 169° d'après Rabe et Rahm (2). Nous montrerons plus loin que la méthylation n'est effectivement pas rigoureusement totale.

4° *Diméthyl-1.2-cyclohexène-1-one-3* (V).

Kötz et ses collaborateurs (3) donnent le mode opératoire suivant : on fait bouillir, pendant 8 heures, 10 grammes de corps IV avec 3 gr. de potasse caustique dissous dans 30 cm³ d'alcool. Du sel de potassium, l'acide sulfurique sépare l'acide et celui-ci est transformé dans le vide en la diméthylcyclohexénone par élimination de gaz carbonique vers 60-70°.

Nous avons utilisé le commencement de ce mode opératoire, mais, après chauffage et reprise par l'eau, nous avons épuisé à l'éther avant acidification et avons observé que cet éther contient la majeure partie de la diméthylcyclohexénone (généralement 3 à 4 grammes à partir de 10 gr. d'éther); nous avons alors acidifié et réépuisé à l'éther; ce dernier nous a fourni une petite quantité de diméthylcyclohexénone (généralement de 1 à 3 gr.). Etant donné que la saponification ne peut fournir que le sel de potassium, la production de cétone avant acidification ne peut s'expliquer que par une hydrolyse du sel de potassium et une décomposition des molécules non ionisées de l'acide qui serait particulièrement instable (7).

Nous avons observé de plus que le rendement en cétone diminue lorsqu'on opère sur plus de dix grammes. La cyclohexénone ainsi obtenue a présenté les constantes suivantes (en réalité cette β.α-diméthylcyclohexénone contenait une petite quantité de 3-méthyl-Δ_2-cyclohexénone; par suite ces constantes ne sont données qu'à titre d'indication) :

$$Eb_{13} = 86° \quad d_{15} = 0,9725 \quad n_D^{15} = 1,4985$$
$$R. M. : th. 36,5, tr. 37,4 \quad E. M. : +0,9$$

En ce qui concerne le point d'ébullition il faut noter que Kötz indique 118-119° sous 12 mm. ; ce nombre est trop élevé pour un

(6) Auwers et Eisenlohr, *J. f. prakt. Chem.*, 1910 (2), t. **82**, p. 65-180.

(7) De la même manière le chauffage d'une solution aqueuse concentrée de β-campholylate de sodium fournit l'isolaurolène mais le rendement est mauvais (Blanc, *Ann. chim. et phys.*, 1899 (7), t. **18**, p. 218).

corps de cette nature. Ici encore nous avons essayé d'apprécier l'homogénéité de la cétone obtenue; les dépôts successifs de semicarbazone ont fondu à 218-220° (Kötz indique 225°); en ne considérant que cet essai, le produit paraissait donc pur.

5° *Diméthyl-1 2-cyclohexanone-3* (*β.α-diméthylcyclohexanone*, VI) (8).

L'hydrogénation de la diméthylcyclohexénone a été réalisée par la méthode de Paal au palladium en milieu méthyl-alcoolique. Pour 20 gr. de diméthylcyclohexénone il a fallu utiliser cinq fois un décigramme de chlorure palladeux. La cétone ainsi obtenue a présenté le point d'ébullition 65-67° sous 10 mm.

Il s'agit de β α-diméthylcyclohexanone car la semicarbazone obtenue a fondu à 201 202° (Kötz indique 203-204°) tandis que celle de la β-méthylcyclohexanone que nous avons spécialement préparée, fond simultanément à 186-187°. Ici encore nous avons examiné l'homogénéité de la substance: les dépôts successifs de semicarbazone ont fondu à 195-196°, 200-201°, 195-196°. Par recristallisation ils ont donné le point de fusion fixe 201-202°.

10 gr. de cette cyclohexanone brute, traités par l'aldéhyde benzoïque et l'acide chlorhydrique n'ont donné qu'une combinaison benzylidénique liquide et une fraction passant au niveau d'une tétrahydropyronique. Cette dernière, reprise par l'alcool, n'a pas donné de cristallisation, mais le résidu d'évaporation spontanée, abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, a conduit à une faible quantité de cristaux. Ceux-ci, repris p r une petite quantité d'alcool, essorés, enfin mis à recristalliser dans l'alcool, ont conduit à $1^{gr},5$ de cristaux jaunes fondant à l'état brut à 109-111°, et finalement à 110-111°: par mélange avec la dibenzylidène-β-méthylcyclohexanone fondant à 118°, ils ont fondu à 113-114°. La méthylation n'avait donc pas été totale.

Voulant une β.α-diméthylcyclohexanone pure (car la méthylation d'une β.α diméthylcyclohexanone souillée de β-méthylcyclohexanone, aurait en effet conduit à une petite quantité de β α'-diméthylcyclohexanone dont la présence n'était nullement désirable), nous avons préparé la semicarbazone de la cétone cherchée. De 35 gr. de celle-ci fondant à 202-203°, nous avons isolé, par hydrolyse à l'acide sufurique dilué, et ceci avec la plus grande facilité, 22 gr. de β.α-diméthylcyclohexanone qui a présenté les constantes suivantes :

$$Eb_{24} = 78^\circ \quad d_{20} = 0{,}9159 \quad n_D^{20} = 1{,}4505$$
$$\text{R. M. : tr. } 37{,}0, \quad \text{th. } 36{,}95 \quad \text{E. M. : } + 0{,}05$$

L'exaltation de la réfraction moléculaire a disparu avec l'élimination du système conjugué; de plus, bien que la diméthylcyclohexénone ne puisse être considérée comme un produit pur, on ne peut pas passer sous silence la différence considérable qui existe

(8) Kötz et ses collaborateurs (3) ont établi la nature de la cétone obtenue en dégradant la cyclohexénone génératrice par oxydation permanganique; ils ont obtenu et caractérisé l'acide acétique et l'acide γ-acétobutyrique.

entre les densités et indices de réfraction des cétones saturée et non saturée.

Le point d'ébullition assigné par Kötz à cette cétone est 84° sous 11 mm. Ce point d'ébullition n'est pas en harmonie avec les constantes des homologues inférieurs et supérieurs tandis que le nombre que nous trouvons, cadre avec l'ensemble de la série :

	α	β	γ	β'	α'	Eb.	Eb_{15} (calculé)
(9)		CH^3				60°/15 mm.	60°
(10)		CH^3			CH^3	76–77°/27	64-65
	CH^3	CH^3				78/24	69
(10)		CH^3			$(CH^3)^2$	68/15	68
(10)	CH^3	CH^3			CH^3	79-80/20	74-75

Ce tableau conduit à l'observation suivante : l'introduction, dans la β-méthylcyclohexanone, d'un groupe méthyle en α' augmente le point d'ébullition d'environ 4 degrés, de même que l'introduction d'un deuxième groupe méthyle en α et que la fixation d'un groupe méthyle en α' dans la β.α-diméthylcyclohexanone. Au contraire, l'introduction d'un groupe méthyle en α dans la β-méthylcyclohexanone élève le point d'ébullition de 10 degrés environ, de même que l'introduction d'un groupe méthyle en α dans la β.α'-diméthylcyclohexanone. Naturellement ces remarques n'ont pas de valeur absolue puisqu'elles ne tiennent pas compte des phénomènes de stéréoisomérie chez les β.α, β.α' β.α.α'-di et triméthylcyclohexanones (en supposant que le noyau cyclohexanique, pour simplifier, admette une représentation plane).

B. — *Méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone.*

20 gr. de cette cétone dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre ont été traités par 6gr,5 d'amidure de sodium; la réaction ne s'est pas produite d'elle-même, mais s'est aisément poursuivie par chauffage. Après 5 heures d'ébullition, 23 gr. d'iodure de méthyle ont été ajoutés (11); la méthylation ne s'est produite que par chauffage. Après une nouvelle ébullition de 4 heures le produit de réaction a été repris par l'eau; aucun crissement d'amidure n'a pu être perçu. La solution éthérée, après dessiccation et élimination du solvant, a donné 20 gr. de cétone distillant à 78-82° sous 17 mm.

Cette dernière, battue mécaniquement au bisulfite pendant deux heures, n'a pas donné le moindre précipité (12). Après reprise à l'éther, dessiccation du solvant et élimination de ce dernier, le résidu a été analysé par la méthode à l'aldéhyde benzoïque.

Analyse du produit de méthylation de la β.α-diméthycyclohexanone. — Ce résidu, pesant 18 gr. et passant à 79-81° sous 17 mm.,

(9) Auwers, *Lieb. Ann.*, 1915, t. 410, p. 257.

(10) R. Cornubert et R. Humeau, *Bull.*, 1931, p. 1468 (6e mémoire).

(11) La méthylation de la β-méthylcyclohexanone étudiée par l'un de nous et M. Humeau avait été effectuée au moyen du sulfate de méthyle: nous avons pris l'iodure dans le cas présent, l'un de nous ayant montré que la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone conduit au même mélange avec l'un ou l'autre agent de méthylation.

(12) Nous nous sommes assurés que la β.α-diméthylcyclohexanone donne aisément sa bisulfitique par simple agitation d'une minute avec du bisulfite commercial.

a été mélangé avec 14 gr. d'aldéhyde, soit 1 mol. de cette dernière pour 1 mol. de cétone, et saturée d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures d'abandon, le mélange s'est présenté sous la forme d'un liquide rouge brome légèrement visqueux. Après le traitement classique au carbonate de sodium et à la potasse alcoolique, un fractionnement sous 14 mm. a donné :

80-125°	6 gr.	215-245°	2,5 gr.
125-185	traces	245-270	3,7
185-215	15 gr.	Résidu	2,0

La portion de tête, battue au bisultite de sodium, a laissé un réaida de 4gr,4 de cétone.

La fraction 185-215° s'est immédiatement prise en masse; par reprise à l'alcool bouillant elle a laissé 11gr,3 de cristaux bruts; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il en a été obtenu un corps légèrement jaune fondant à 85-86°. L'analyse a montré qu'il s'agit de benzylidène-β.α.α-triméthylcyclohexanone (13) (trouvé H 0/0, 9,02; C 0/0, 83,85; th. p. $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,77; C 0/0, 84,21). Le mélange avec la benzylidènepulénone (benzylidène β.α'.α'-triméthylcyclohexanone) fondant à 90-91° (10) a fondu à 70-72°.

La fraction 215-245°, par reprise à l'alcool, a conduit à 0gr,5 de cristaux peu solubles fondant primitivement à 163-167° et finalement à 192-194°, à côté de 1gr,25 de cristaux solubles fondant à 78-80° et, à l'état de pureté, à 85-86°.

La fraction 245-270°, reprise par l'alcool bouillant, a conduit : 1° à un produit assez soluble (0gr,6) fondant à 163-165°, que plusieurs cristallisations dans l'alcool ont fait fondre à point fixe à 168-169°; 2° à un produit très peu soluble (0gr,9) fondant à l'état brut à 182-185°, qui a présenté le point de fusion fixe 190-192°, par plusieurs cristallisations dans l'alcool. L'analyse du corps fondant à 168-169°, a montré qu'il s'agit d'une tétrahydropyronique de β.α.α'-triméthylcyclohexanone : trouvé H 0/0, 8,08; C 0/0, 82,63; th. p. $C^{23}H^{26}O^{2}$: H 0/0, 7,78; C 0/0, 82,63. Le corps fondant à 190-192°, mélangé avec la tétrahydropyronique fondant à 192-196° précédemment obtenue avec une β.α.α'-triméthylcyclohexanone préparée à partir de la β.α'-diméthylcyclohexanone par la méthode à l'oxalate d'éthyle (14), n'a pas donné d'abaissement du point de fusion.

Enfin le résidu de distillation, repris par l'alcool, a engendré quelques cristaux, mais des résines les ont enrobés et il n'a pas été possible d'en extraire un produit propre.

Reprise de la cétone non combinée. — Les 4gr,4 de cétone non combinée ont été mélangés avec 6gr,7 de benzaldéhyde (soit 2 mol. pour 1 de cétone) et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures de contact nous avons trouvé un liquide rouge brome, un peu visqueux, laissant percevoir quelques cris-

(13) En effet la β.α-diméthylcyclohexanone ne donne pas de combinaison benzylidénique cristallisée par l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique. De cette benzylidène-β.α,α-triméthylcyclohexanone, nous n'avons pas pu préparer le chlorhydrate.

(14) R. Cornubert et R. Humbau; 6e mémoire de cette série.

taux. Après reprise par la solution aqueuse de carbonate de sodium, ces cristaux ont été essorés; ils pesaient 2gr,7 (cristaux A).

Le liquide d'essorage a été soumis à la suite classique du traitement et, finalement, par fractionnement sous 20 mm., nous avons obtenu :

80–130°........	1,5 gr.	170–225°........	1,2 gr.
130–170........	traces	Résidu.........	1,3

La fraction 170-225°, par reprise à l'alcool, a engendré une quantité si faible de cristaux qu'il n'a pas été possible de les isoler. Le résidu, par contre, par le même traitement, a donné 0gr,7 de cristaux fondant à l'état brut à 160 163°; une série de cristallisation a permis d'isoler 0gr,5 de matière fondant à point fixe à 168-169°.

Les cristaux A, à l'état brut, ont fondu à 168°-170°; après recristallisation dans l'alcool, ils ont donné un corps fondant à point fixe à 184-185°, c'est-à-dire que nous trouvons une combinaison tétrahydropyronique ayant le même point de fusion que celle précédemment obtenue (10) avec une β.α.α'-triméthylcyclohexanone préparée à partir de la β.α'-diméthylcyclohexanone par l'intermédiaire du dérivé oxyméthylénique. Les points de fusion des tétrahydropyroniques fondant à 184-185° et 190-192° ont été pris côte à côte. De plus les mélanges de ces pyroniques deux à deux, ont donné les points de fusion suivants :

184-185° + 190–192°	Mélange F. 183–184°
184–185 + 168–169	181-182
190-192 + 168–169	184-186

Calcul du phénomène d'orientation. — Il a donc été obtenu :

Benzylidénique $15 + \frac{1,2}{1,7} \times 2,5$ (soit 1,8) + 1,2......... Soit 18gr

Benzylidénique crist. brute 11,3 + 1,25................ 12,5

Tétrahydropyronique brute $\frac{0,5}{1,7}$ 2,5 (soit 0,7) + 3,7 + 2,0 + 2,7 + 1,3..................................... 10,4

Tétrahydropyronique crist. brute 0,5 + 1.5 + 2,7 + 0,7. 5,4

Si l'on en juge par ce qui a été observé lors de l'étude de la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone, la différence entre les poids de benzylidénique brute et de benzylidénique cristallisée doit représenter le poids de benzylidène β.α diméthylcyclohexanone (15); de plus, en mélangeant 5 gr. de β α-diméthylcyclohexanone avec 4gr,2 de benzaldéhyde, soit molécule à molécule, on obtient 5 gr. de benzylidénique liquide brute à côté de 1gr,2 de tétrahydropyronique liquide brute; pour 5gr,5 de benzylidénique liquide il faut donc, de la tétrahydropyronique brute, défalquer 5,5/5, × 1,2 soit 1gr,3 et il reste.

Benzylidénique..................................	12,5 gr.
Comb. tétrahydropyronique brute................	9,1
Comb. tétrahydropyronique cristallisée brute...	5,4

(15) R. Cornubert, Chr. Borrel et H. Le Bihan, 5e mémoire de cette série, ce *Bull.*, p. 1381.

Pour pouvoir comparer avec le calcul du phénomène d'orientation précédemment fait lors de l'étude de la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone, il faut considérer les quantités de combinaison benzylidénique cristallisée brute, soit $12^{gr},5$ et de combinaison tétrahydropyronique brute (après correction) soit $9^{gr},1$. Ces nombres correspondent aux quantités suivantes de cétones :

Cétone dissymétrique.........	12,5 × 0,61 = 7,6 gr.	
— symétrique...........	9,1 × 0,42 = 3,8	
Soit cétone dissymétrique (β.α.α).............		67 0/0
cétone symétrique (β.α.α')................		33

En ne faisant intervenir que les poids de benzylidénique et de tétrahydropyronique cristallisées brutes, on trouve :

Cétone dissymétrique.............	77 0/0
— symétrique...............	23

c'est-à-dire des pourcentages de cétone symétrique nettement plus élevés, avec l'un ou l'autre mode de calcul, que celui trouvé lors de la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone (12 0/0 en considérant les portions brutes, 10 0/0 en considérant seulement les cristaux bruts).

L'influence du groupe méthyle en β sur l'activité des atomes d'hydrogène en α se manifeste donc encore ici. La β.α.α'-triméthylcyclohexanone décelée dans les produits de méthylation de la β-méthylcyclohexanone paraît avoir son origine principale dans la méthylation de la β.α-diméthylcyclohexanone qui n'a pas été décelée dans ces produits de méthylation; elle ne pouvait d'ailleurs pas l'être par la méthode à l'aldéhyde benzoïque chlorhydrique.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 122. — Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones (10° mémoire). Méthylation de la γ.α-diméthylcyclohexanone; par MM. R. CORNUBERT et A. MAUREL.

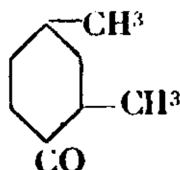
(7.7.1931.)

Cette recherche a été faite dans le but de comparer cette méthylation avec celles de l'α-méthyl-, de la β.α- et de la β.α'-diméthylcyclohexanones.

Nous examinerons successivement :

1° La préparation de la γ.α-diméthylcyclohexanone.
2° La méthylation de cette cétone.
3. La caractérisation de la γ.α.α'-triméthylcyclohexanone.

I. — *Préparation de la γ.α-diméthylcyclohexanone*



Cette cétone a été préparée d'une part par Sabatier et Mailhe (1),

(1) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 553.

d'autre part par Wallach (2) qui lui assignent les constantes suivantes :

			Oxime (3)	Semicarbazone
Eb = 176°,5 (c)	$d_4^0 = 0{,}9210$	$n_D^{16} = 1{,}446$		F. 190° (1)
179	$d_{21} = 0{,}9066$	$n_D^{21} = 1{,}4464$	98-99°	189 (2)

Nous n'avons pas employé les méthodes utilisées par ces auteurs et avons cherché celle qui permettrait d'obtenir le plus facilement la cétone nécessaire pour notre étude. Les méthodes essayées ont été d'abord celle de Kötz et Blendermann puis celle de Kötz et Schäffer qui ne nous ont pas donné satisfaction au point de vue du rendement ; aussi avons-nous méthylé la γ-méthylcyclohexanone par la méthode de A. Haller. Dans les trois cas la même cétone a été isolée.

1° *Méthode de Kötz et Blendermann.* — Conformément au principe de cette méthode, nous avons condensé la γ-méthylcyclohexanone et l'oxalate d'éthyle sous l'influence d'un alcoolate de sodium et fait agir l'iodure de méthyle. Finalement le groupe oxalyle a été éliminé. La condensation a été réalisée d'abord avec le méthylate de sodium, ensuite avec l'éthylate ; tous deux ont donné le même rendement : 13-14 gr. d'un mélange de γ-méthyl et de γ.α-diméthylcyclohexanones à partir de 20 gr. de cétone initiale. Nous ne fournirons aucun détail opératoire, tout ayant été calqué sur la préparation récemment décrite de la β.α'-diméthylcyclohexanone (4). Il en a été de même pour la séparation de la γ.α-diméthyl- et de la γ-méthylcyclohexanones; l'acide chlorhydrique a transformé cette dernière en son produit de condensation, facilement séparable du produit de méthylation par distillation fractionnée ; 28 gr. de mélange des deux cétones ont ainsi donné 14 gr. de cétone diméthylée brute qui a engendré une oxime fondant à 98°,5.

2° *Méthode de Kötz et Schäffer.* — Cette méthode fait passer par l'intermédiaire du dérivé oxyméthylénique de la γ-méthylcyclohexanone. Ici encore nous ne donnerons pas de renseignement concernant le mode de travail ; nous avons simplement adapté à notre cas la préparation de la β.α.α'-triméthylcyclohexanone (4) ; 25 gr. de γ-méthylcyclohexanone ont ainsi fourni 13 gr. de dérivé oxyméthylénique distillant à 106-109° sous 27 mm. Ce dernier est bien plus instable que le dérivé correspondant de la β.α'-diméthylcyclohexanone; il se colore rapidement. L'hydrogénation, immédiatement réalisée au moyen du chlorure de palladium, a donné 5 gr. de cétone brute distillant de 69° à 78° sous 22 mm et 7 gr. de produits de condensation, de point d'ébullition supérieur à 110° sous cette pression. Cette cétone brute a bruni très rapidement; elle a été aussitôt convertie en oxime qui a fondu à 98-99°, même après mélange avec l'oxime obtenue par la première méthode.

3° *Méthode de A. Haller.* — De ces deux méthodes, celle à l'oxalate d'éthyle et à l'iodure de méthyle paraissait la plus intéressante

(2) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1912, t. 395, p. 84.

(3) D'après SEN et MONDAL, *Z. Blatt.*, 1929, t. 1, p. 1100, l'oxime fond à 96°.

(4) R. CORNUBERT et R. HUMEAU, *Bull.*, 1931, p. 1468 (6e mémoire).

au point de vue du rendement; mais en opérant sur 50 et 100 gr. de γ-méthylcyclohexanone, nous avons constaté que le rendement baissait assez rapidement à mesure qu'augmentait le poids de matière mis en réaction. En effet, de 250 gr. de γ-méthylcyclohexanone, nous n'avons obtenu, après passage à l'acide chlorhydrique sec, que 65 gr. de γ.α-diméthylcyclohexanone brute distillant de 76° à 84° sous 21 mm. Nous nous sommes par suite adressés à la méthode d'alcoylation de A. Haller à l'amidure de sodium.

Quatre expériences ont été faites portant chacune sur 112 gr. de γ-méthylcyclohexanone; cette dernière a été traitée par 39 gr. d'amidure en présence de 1250 cm^3 d'éther anhydre, puis par 126 gr. de sulfate de méthyle; dans les deux cas la réaction a été assez vive. Ces quatre expériences ont donné 404 gr. d'un mélange de γ-méthyl et de γ.α-diméthylcyclohexanones distillant de 61° à 73° sous 13 mm. et 43 gr. de produits de condensation. La séparation de la cétone méthylée et de la matière première a été effectuée au moyen de l'acide chlorhydrique (4), ce qui a fourni 206 gr. de γ.α-diméthylcyclohexanone brute distillant de 56° à 60° sous 10 mm. Pour avoir une cétone pure nous avons converti en oxime; cette opération nous a contraint à réaliser des essais systématiques; les meilleurs résultats ont été obtenus en opérant comme suit : 15 gr. de sulfate d'hydroxylamine sont dissous dans le minimum d'eau ainsi que 13 gr. de soude; on mélange les solutions (60 cm^3 en tout), ajoute 30 cm^3 d'alcool, introduit 9 gr. de cétone et abandonne à soi-même; l'oxime cristallise peu à peu; on obtient ainsi 6 gr. d'oxime brute. Après purification par cristallisation dans l'alcool, on isole une oxime fondant à 98-99°, même à l'épreuve du mélange avec les précédentes oximes.

L'hydrolyse de cette oxime par l'acide sulfurique dilué, a fourni finalement la γ.α-diméthylcyclohexanone pure, cétone d'odeur camphrée qui a présenté les constantes suivantes, en accord avec celles données par Wallach (2) :

$Eb_{16} = 70\text{-}71°$; $d_{15,5} = 0,9100$; $n_D^{15,5} = 1,4493$; R.M. th. 37,0; tr. 37,15.

II. — *Méthylation de la γ.α-diméthylcyclohexanone.*

36 gr. de γ.α-diméthylcyclohexanone pure ont été traités par 12 gr. d'amidure de sodium en employant 400 cm^3 d'éther anhydre; la réaction s'est poursuivie avec calme. Après une ébullition de trois heures et demie et refroidissement, 45 gr. de sulfate de méthyle (th : 38) ont été introduits; la réaction n'a pas présenté la moindre vivacité; une ébullition d'une durée de trois heures a terminé l'opération. Le fractionnement du produit final, isolé par le procédé habituel, a fourni 30 gr. d'un liquide passant de 72° à 77° sous 15 mm. et un résidu de 5 gr. Ce liquide a été battu mécaniquement avec du bisulfite de sodium pendant une demi-heure; la séparation du gâteau de bisulfitique et de la cétone n'ayant pas réagi, a été très laborieuse. Finalement nous avons isolé 18 gr. de cétone passant à 74-76° sous 16 mm.. produit d'odeur fortement camphrée.

Analyse de la cétone d'alcoylation. — Ces 18 gr. de cétone (1 mol,)

ont été condensés avec 14 gr. (1 mol.) de benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Le mélange est devenu un peu visqueux et a fortement bruni. Après le traitement d'usage la distillation sous 17 mm. a donné :

80-125°.........	3 gr.	195-225°..........	2 gr.
125-155.........	traces	225-265..........	5
155-195.........	16	Résidu...........	3

La fraction 155-195°, qui a passé presque uniquement de 180° à 195° en présentant un palier net à 184-185°, a cristallisé de suite. Il en a été isolé 8gr,4 de cristaux qui, après purification dans l'alcool, ont fondu à 90-90°,5.

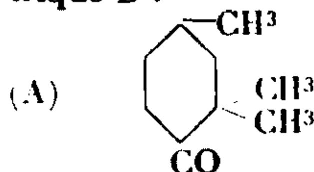
La portion 195-225° a donné 0gr,2 du même corps tandis que la fraction 225-265° a fourni 0gr,4 de cristaux qui, après purification dans l'alcool, ont fondu à 200-201°.

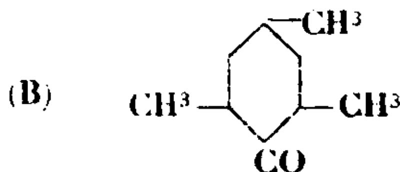
La fraction 80-125° a été battue au bisulfite pour éliminer le benzaldéhyde inaltéré ; il est resté 2 gr. de cétone qui ont été condensés de nouveau avec l'aldéhyde benzoïque à raison de 1 mol. de cétone pour 2 mol. d'aldéhyde. L'agent de condensation a naturellement été l'acide chlorhydrique. Après un jour de contact, des cristaux étaient visibles ; après deux jours d'abandon et neutralisation au carbonate de sodium dilué, les cristaux ont été séparés par essorage et le liquide d'essorage a été traité comme à l'ordinaire. Les cristaux essorés (0gr,3) ont fondu à 203-204° ; l'épreuve du mélange avec le précédent produit fondant à 200-201° a également accusé ce point de fusion. Du liquide d'essorage nous avons obtenu 0gr,9 d'une matière passant de 180 à 190° sous 23 mm. qui s'est prise en masse et a donné 0gr,3 de cristaux fondant à 91-92°.

Le corps fondant à 91-92° est la benzylidène-γ.α.α-triméthylcyclohexanone. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 9,09 ; C 0/0, 84,11 th. p. $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,77 ; C 0/0, 84.21.

Le corps de point de fusion 203° est une combinaison tétrahydropyronique, celle de la γ.α α'-triméthylcyclohexanone comme nous allons le voir. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 8,06 ; C 0/0, 82,37 th. p. $C^{23}H^{26}O^2$: H 0/0, 7,78 ; C 0/0, 82,63.

Il y a donc prédominance, ici encore, de la cétone dissymétrique A avec formation simultanée d'une petite quantité de cétone symétrique B :

(A) 

(B) 

Il est malheureusement impossible de faire un calcul de la composition du mélange d'alcoylation, car le mélange contenait certainement une quantité non négligeable de γ.α-diméthylcyclohexanone ; la quantité relativement faible de cristaux isolés à partir de la fraction 155-195° tendrait à le prouver s'il n'avait été établi dans des cas analogues (4) (5) qu'il est impossible d'éliminer totalement la cétone-matière première par le bisulfite de sodium.

(5) Voir le 5e mémoire de cette série, ce *Bull.*, p. 1381.

Dans tous les cas un calcul plus qu'approximatif donne 95 0/0 de cétone A pour 5 0/0 de cétone B eu ne faisant intervenir que les poids des cristaux de benzylidéniqne et de tétrahydropyronique.

III. - *Caractérisation de la γ.α.α-triméthylcyclohexanone A et de la γ.α.α'-triméthylcyclohexanone B.*

La benzylidéniqne ainsi obtenue, pouvait être soit celle de la cétone A soit celle de la γ.α-diméthylcyclohexanone. Ne connaissant pas d'autre méthode donnant la cétone A, nous avons démontré indirectement qu'il s'agit de la benzylidénique de cette dernière en examinant l'action du benzaldéhyde sur la γ.α-diméthylcyclohexanone.

Cette étude nous a montré également que la tétrahydropyronique obtenue n'est pas celle de la γ.α-diméthylcyclohexanone; la preuve directe a de plus été acquise ici en reproduisant la tétrahydropyronique F. 203° à partir de la cétone B.

1° *Condensation de la γ.α-diméthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque.* — 5gr,5 de cétone (1 mol.) et 9gr,5 de benzaldéhyde (2 mol.) (6) ont été condensés sous l'influence de l'acide chlorhydrique à -15°. Après deux jours d'abandon nous avons obtenu un produit visqueux de teinte fleur de pêcher. Après les traitements classiques, la distillation sous 12 mm. a donné en particulier les portions suivantes :

220-235°... 3gr,6 235-265°... 3gr,6 Résidu... 2gr,5

Chacune de ces portions, reprise par l'alcool, n'a fourni que des produits visqueux. Au bout d'un an, aucune de ces fractions n'a cristallisé, même après des reprises par l'alcool et en utilisant les artifices habituels de cristallisation.

2° *Condensation de la γ.α.α'-triméthylcyclohexanone* (B) *avec l'aldéhyde benzoïqae.* — La cétone a été préparée en passant par l'intermédiaire de l'oxyméthylène-γ.α-diméthylcyclohexanone d'après la méthode de Kötz et Schäffer.

Synthèse de la cétone. — 25 gr. de γ.α-diméthylcyclohexanone ont été sodés par 8 gr. d'amidure au sein de 350 cm³ d'éther anhydre. Après 5 heures d'ébullition, la solution a été refroidie à — 10° et 25 gr. de formiate d'amyle fraîchement distillé ont été introduits par petites portions en agitant énergiquement. Après une nuit de repos, nous avons obtenu une bouillie jaune d'or que 100 cm³ d'eau ont fluidifiée en dissolvant le dérivé sodé de l'oxyméthylénique. La solution éthérée a été battue à l'eau à plusieurs reprises, l'ensemble des extraits aqueux a été épuisé à l'éther, puis la solution aqueuse refroidie à — 15° a été additionnée d'une petite quantité d'acide acétique, ce qui a engendré une masse jaunâtre qui a pris une teinte presque blanche par nouvelle addition d'acide acétique dilué. Cette masse est devenue liquide lorsque la température a

(6) Deux molécules d'aldéhyde ont été utilisées, l'expérience ayant montré qu'on obtient ainsi abondamment la tétrahydropyronique de β.α'-diméthylcyclohexanone (3).

remonté. Finalement nous avons obtenu 14 gr. d'un liquide présentant l'odeur de cirage des oxyméthyléniques distillant à 102,5-104° sous 17 mm; ce corps est l'oxyméthylénique cherchée. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 9,25; C 0/0, 69,73, th. p. $C^9H^{14}O^2$, H 0/0, 9,09, C 0/0, 70,13.

L'hydrogénation de ce dérivé oxyméthylénique a présenté des difficultés inattendues; 1gr,5 de chlorure de palladium a dû être introduit par décigrammes, et malgré cette consommation inusitée de catalyseur, il n'a pu être fixé que 2lit,4 d'hydrogène au lieu de 4. Presque tous les catalyseurs ont été tués très rapidement et les derniers n'ont pour ainsi dire rien fait fixer. Par fractionnement nous avons obtenu 5 gr. d'un corps passant à 85-87° sous 23 mm ; deux analyses concordantes ont montré que ce corps n'était pas rigoureusement pur, bien que la densité et l'indice de réfraction ($d_{19}=0,902$; $n_D^{19}=1,449$) ait été de l'ordre de grandeur de ce qu'on pouvait attendre par comparaison avec les constantes de la γ.α-diméthyl- et de la β.α.α'-triméthylcyclohexanones. Pour nous assurer que nous étions bien en présence d'une triméthylcyclohexanone, nous en avons préparé la semicarbazone qui a fondu à 222°. L'analyse de ce corps a accusé une teneur en azote en accord avec la formule $C^{10}H^{19}ON^3$ qui est celle d'une semicarbazone de triméthylcyclohexanone tr. 21,7, th. 21,3.

Condensation avec le benzaldéhyde. — 2 gr. de cétone (1 mol.) ont été condensés avec 3gr,2 de benzaldéhyde (2 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Après 48 heures de contact, le mélange, de teinte rouge brome, était pris en masse. Par broyage avec une solution saturée de carbonate de sodium, la décoloration a éte obtenue; après essorage il est resté 4gr,2 de cristaux bruts soit un rendement en pyronique de 85 0/0. Le produit a été mis à cristalliser dans l'alcool bouillant. Après plusieurs cristallisations, une partie soluble a fondu à 203°; un mélange avec le corps fondant à 200-201°, obtenu dans l'analyse du produit de méthylation de la γ.α-diméthylcyclohexanone, a fondu également à 200-201°.

Une autre partie, insoluble dans l'alcool bouillant, a fondu à 206-207°; l'épreuve du mélange avec le corps fondant à 200-201°, a fondu à 201-203° ; de même l'épreuve du mélange du corps fondant à 206-207° avec celui de point de fusion 203°, a donné un point de fusion de 204-205° (7).

La purification de la partie soluble a été très difficile; il a fallu plusieurs cristallisations pour atteindre un point de fusion fixe. Ceci semblerait indiquer l'existence d'une très petite quantité d'une tétrahydropyronique isomère.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(7) L'expérience montre que le fait de mélanger deux tétrahydropyroniques peut abaisser fortement leurs points de fusion; c'est ainsi que le mélange à parties égales des tétrahydropyroniques d'α.α'-diméthylcyclohexanone (F. 195°) et d'α.α'-méthylbensylcyclohexanone (F. 191° fond à 165-170°. Les tétrahydropyroniques de point de fusion très voisins isolés ici doivent donc être identiques.

N° 123. — Sur l'identification de l'acide hydroxybenzylcampholique; par L. PALFRAY.

(10.7.1931.)

Dans une note insérée aux *Comptes Rendus* (1) MM. A. Haller et Miuguin ont fait connaître un acide-alcool auquel ils ont attribué la formule :



et qu'ils ont désigné sous le nom d'acide phényloxyhomocampholique.

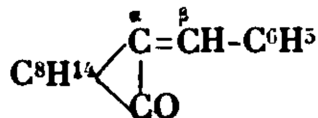
Cet acide fond à 202-203° et son pouvoir rotatoire, dans l'alcool absolu, est $[\alpha]_D = +68°,6$.

En faisant réagir ICH^3 sur le sel d'argent de cet acide, ils ont obtenu l'éther méthylique :



fondant à 105° et ayant pour pouvoir rotatoire, dans le toluène, $[\alpha]_D = +66°,4$.

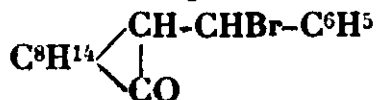
Mais, étant donné le point de départ, il subsistait quelque incertitude sur la constitution de cet acide. En effet, il avait été obtenu à partir du benzylidène-camphre :



qui par addition de BrH, à froid, fournissait un corps de formule $C^{17}H^{21}BrO$, sur lequel on faisait agir ensuite BrH, à 100°, à l'autoclave. Et dans ces conditions il y avait simultanément ouverture du noyau et fixation d'eau à la place de la double liaison.

Et s'il était naturel de supposer que Br se fixait en β, par rapport au groupe CO, on ne pouvait pas, *a priori*, exclure l'hypothèse de sa fixation en α ; et cette incertitude sur la vraie constitution du dérivé trouvé, se transmettait à celle de la fonction alcool secondaire qui en résultait.

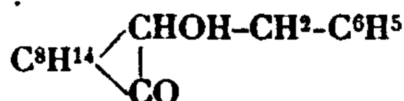
Ce qui amenait les auteurs à conclure : « L'analyse lui assigne (au dérivé bromé) la formule $C^{17}H^{21}OBr$. C'est donc un produit d'addition du benzylidène-camphre avec BrH et par analogie avec ce qui se passe avec d'autres molécules non saturées, nous sommes autorisés, dans une certaine mesure, à admettre que l'hydracide se combine de telle sorte que l'élément halogène se trouve en β vis-à-vis du groupe CO, c'est-à-dire qu'à ce dérivé revient la formule :



Plus tard, MM. Haller et Weimann (2), décrivirent une méthode

(1) A. HALLER et MINGUIN, *C. R.*, 1900, t. 130. p. 1362.
(2) A. HALLER et Ch. WEIMANN, *C. R.*, 1907, t. 144, p. 297.

permettant d'obtenir le même acide-alcool par une tout autre voie et éliminant par là même l'hypothèse de la fonction alcool en α, c'est-à-dire du corps :



Pour cela, ils partaient du cyanocampholate de méthyle :

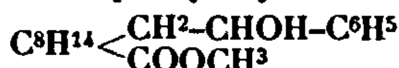


sur lequel ils faisaient agir, suivant la méthode de Grignard, l'iodure de phénylmagnésium, ce qui donnait naissance au corps, à fonction cétone, de formule :



ou benzoylcampholate de méthyle, fondant à 71°, et dont ils obtenaient la semicarbazone, fondant à 222°.

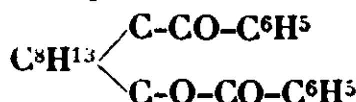
Ensuite, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, ils transformaient la fonction cétone en fonction alcool secondaire et obtenaient l'éther de l'acide phényloxyhomocampholique :



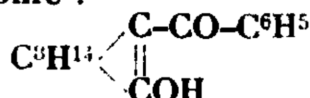
qui se montra identique à celui qui avait été obtenu à partir du benzylidène camphre.

L'objet du présent travail était de reprendre la question par une voie nouvelle, capable de fixer sans ambiguité la position de la fonction alcool dans l'acide-alcool et ses dérivés.

Pour cela, nous sommes parti d'un corps décrit par M. O. Forster (3) sous le nom de hydroxy-2-benzoylcamphène qu'il obtenait par saponification partielle du dibenzoylcamphre :



Ce qui nous a amené à quelques remarques nouvelles sur la préparation du dibenzoylcamphre et celle de l'hydroxybenzoylcamphène ou α-benzoylcamphre :



De là, par ouverture du noyau, nous sommes passé à l'acide benzoylcampholique :



lequel par hydrogénation donne l'acide hydroxybenzylcampholique :



(3) M. O. Forster, *J. chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 987-1002.

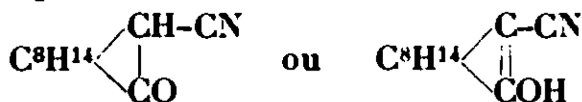
dont la constitution est par là même établie. Il ne nous restait plus qu'à en montrer l'identité avec l'acide-alcool précédemment décrit sous le nom d'acide phényloxyhomocampbolique, identité qui s'est trouvée confirmée dans tous les détails.

L'essentiel de ces résultats a déjà paru dans une note aux *Comptes Rendus* (4) publiée en collaboration avec M. A Haller. Les ayant complétés, après une longue interruption consécutive à la mort de notre regretté maître, nous en donnons ici le détail.

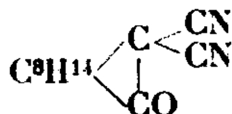
Préparation du dibenzoylcamphre.

Nous avons d'abord suivi exactement la technique indiquée par M. O. Forster, sauf que le camphre a été sodé au moyen de l'amidure de sodium, au lieu du sodium libre. Nous avons eu les mêmes résultats, c'est-à-dire que traitant 1 molécule de camphre par 1 molécule de $NaNH^2$, puis par 2 molécules de C^6H^5-COCl, nous avons obtenu le dibenzoylcamphre avec un rendement de 33 0/0.

Mais c'est l'obtention du dérivé mono-benzoylé que nous avions en vue. Et, dans une réaction analogue, celle du chlorure de cyanogène sur le camphre sodé, de multiples essais (5) nous avaient montré que même avec un excès d'amidure ou de ClCN on n'obtient jamais que le dérivé monocyané :



et jamais le dérivé dicyané, accidentellement rencontré par Duval (6) :



au cours de la même préparation.

Nous avons donc cherché, en faisant varier les conditions expérimentales, à nous arrêter au terme monobenzoylcamphre.

A cet effet, nous avons mis en œuvre une seule molécule de C^6H^5COCl pour une molécule de camphre sodé, la masse étant constamment brassée au moyen d'un agitateur mécanique.

Nous avons obtenu uniquement du *dibenzoylcamphre*. A partir de 76 gr. de camphre nous avons obtenu 115 gr. du composé dibenzoylé fondant à 143°. Rt 63 0/0.

Pour l'isoler, il nous a paru avantageux de simplifier la technique assez laborieuse de Forster, qui oblige à plusieurs recristallisations par l'alcool bouillant, à un entraînement à la vapeur d'eau pour l'épuisement de la liqueur-mère et finalement ne donne comme rendement total que 8 à 10 0/0 par rapport au camphre employé.

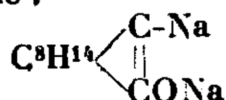
Nous nous contentons après lavage à l'eau, de chasser, par distillation, le toluène, puis la majeure partie du camphre. La

(4) A. Haller et L. Palfray, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1647.
(5) L. Palfray, *Ann. Chim.*, 1923, (9), t. **20**, p. 311.
(6) Duval, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, (3), t. **25**, p. 953.

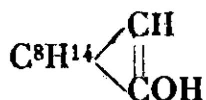
masse visqueuse restante est alors traitée par une petite quantité d'alcool ; le camphre se dissout, le dibenzoylcamphre au contraire, très peu soluble dans ces conditions, se sépare en petits cristaux. Il suffit d'essorer et de laver le produit, sur le filtre à essorer, avec un peu d'alcool pour avoir du premier jet des cristaux blancs et purs fondant à 143°. La liqueur-mère, soumise à la distillation, permet de chasser le reste du camphre, qui passe vers 120° sous 20 mm. Le résidu repris par l'alcool, permet de récupérer finalement quelques grammes de dibenzoylcamphre.

On voit, par ces résultats, que la formation du dibenzoylcamphre se fait d'emblée, sans qu'on puisse saisir, comme terme de passage, la formation du dérivé mono-benzoylé.

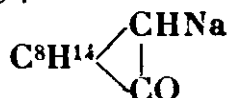
On doit penser dès lors, que sous l'action de l'amidure, le camphre donne le dérivé disodé :



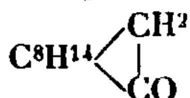
correspondant à la forme énolique :



et non le dérivé monosodé :



correspondant à la forme cétonique :



et, par conséquent, en employant 2 molécules d'amidure pour une molécule de camphre et la quantité correspondante de C^6H^5COCl, le rendement en dibenzoylcamphre devrait être sensiblement plus élevé.

Nous avons donc fait des essais dans ce sens.

Comme il fallait s'y attendre, le dégagement d'ammoniac provoqué par l'action de l'amidure sur le camphre au sein du toluène bouillant était encore sensible au bout de 6 heures, au lieu d'être terminé après 3 heures, comme précédemment.

Ce dégagement étant d'ailleurs devenu extrêmement lent, nous avons chassé NH^3 par le vide, puis introduit le chlorure de benzoyle comme d'ordinaire, en maintenant une forte agitation.

Après l'addition de la moitié environ du C^6H^5COCl (soit un molécule) l'épaississement de la masse devint tel que bientôt l'action de l'agitateur ne se fit plus sentir qu'au centre et il fallut arrêter l'opération bien avant d'avoir introduit la totalité du chlorure d'acide. Néanmoins, dans ces conditions, la quantité de dibenzoylcamphre obtenue fut notablement plus élevée (80 gr. au lieu de 54, à partir de 76 gr. de camphre).

Il n'y avait, semble-t-il, qu'à maintenir la masse plus fluide pour permettre la fixation complète de la deuxième molécule de C^6H^5COCl. Aussi dans un nouvel essai, au moment de l'introduction

de cette deuxième molécule, la masse fût portée à la température d'ébullition du toluène. Il se produisit alors un dégagement de torrents d'ammoniac et en même temps des fumées blanches abondantes se condensèrent en forme de neige sur les parties froides. Ces apparences anormales nous firent arrêter le chauffage au bout de 10 minutes, bien avant l'introduction de la totalité du chlorure de benzoyle,

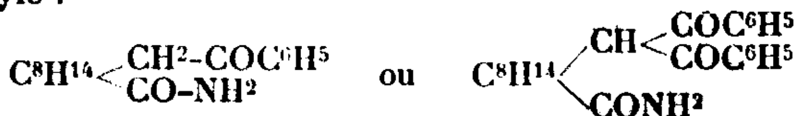
En reprenant par l'eau, comme d'ordinaire, nous observâmes la présence d'un produit solide qui ne se dissolvait ni dans l'eau ni dans le toluène, même à la température du B.-M.

Par essorage de la liqueur refroidie on sépara 30 grammes d'une masse blanche, feutrée, très volumineuse fondant à 203-204°, presque insoluble à froid dans l'éther ainsi que dans les autres solvants, un peu plus soluble dans ces mêmes solvants à l'ébullition, très différente, en un mot, du dibenzoylcamphre attendu.

Par évaporation du toluène on recueillit enfin du dibenzoylcamphre, mais en faible quantité (47 gr. au lieu de 80 comme ci-dessus).

Enfin, la portion aqueuse, acidulée par SO^4H^2, donna un précipité volumineux d'acide benzoïque provenant d'une petite quantité de chlorure d'acide n'ayant pas réagi.

Une épreuve quantitative nous ayant manifesté la présence de l'azote dans le corps fondant à 203°, les circonstances de la réaction nous faisaient penser à un amide campholique mono- ou dibenzoylé :



Mais par ébullition avec un alcali nous n'obtenions que de l'acide benzoïque pur, et non l'acide campholique benzoylé présumé.

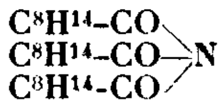
De même un essai d'hydrolyse de la fonction amide par l'acide nitreux naissant, suivant la méthode de Bouveault (7) nous fournissait uniquement de l'acide benzoïque pur.

L'analyse nous donna les nombres suivants :

Analyse. — Dosage de C et H (Liebig). Subst., 0gr,2221; CO^2, 0gr,6241 ; H^2O, 0gr,0930. — Trouvé : C 0/0, 76,63; H 0/0, 4,66.

Dosage de N (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2585 ; acide $n/10$, 8cm³,00. — Trouvé : N 0/0, 4,33.

Un seul corps correspond à ces chiffres : c'est le tribenzamide :



Calculé pour $C^{27}H^{42}O^3N$: C 0/0, 76,6; H 0/0, 4,6; N 0/0, 4,25

et pour lequel la littérature indique F. 202°.

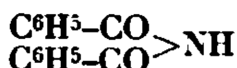
Nous l'avons obtenu très pur et très blanc en utilisant sa différence de solubilité dans l'alcool bouillant et froid.

Nous avons ainsi trouvé dans l'alcool à 95° : $S_{80} = 0,6$; $S_{16} = 0,04$.

Nous avons alors cherché dans la littérature par quelles voies les benzamides avaient été précédemment obtenus.

(7) Bouveault *Bull. Soc. Chim.*, 1893 (3), t. **9**, p. **370**.

Baumert et Landolt (8) ont fait agir le chlorure de benzoyle sur l'*amidure de potassium*, mais c'est le *dibenzamide* :



qu'ils ont obtenu et non le tribenzamide.

C'est Curtius (9) le premier qui a signalé la formation du tribenzamide, par action du chlorure de benzoyle sur le benzamide sodé, en suspension dans l'éther froid. Il ne se forme pas de trace de dibenzamide.

Jaffé (10) maintenant en contact, pendant une journée, du chlorure de benzoyle et du carbonate d'ammonium, l'obtient, mais à l'état de mélange avec les mono- et dibenzamides.

C. Blacher (11) l'obtient, mélangé de dibenzamide, par action du chlorure de benzoyle sur le benzamide sodé, comme Curtius.

Wh. W. Metcalf (12) le prépare en chauffant à 130-150° un mélange de chlorure de benzoyle et de $C^6H^5-C(OC^2H^5)=N-COC^6H^5$ ou éthoxybenzoylbenzimide.

Enfin, A. Ellinger et O. Riesser (13) le signalent comme se produisant, avec un très faible rendement, quand on agite pendant 1 à 2 h. un mélange d'urée, de soude à 10 0/0 et de chlorure de benzoyle.

Dans notre réaction il s'est manifestement produit par action, à 110°, du chlorure de benzoyle sur l'amidure non encore combiné, conditions analogues, à la température près, à celles qu'avaient réalisées Baumert et Landolt, puis Curtius et Blacher. Cependant, il nous paraît qu'il ait dû se produire aussi une destruction partielle du dibenzoylcamphre formé, puisque au lieu de 80 gr. nous n'en avons guère trouvé que la moitié de cette quantité.

Préparation du monobenzoylcamphre.

M. O. Forster a préparé ce corps, à partir du dibenzoylcamphre, par deux voies différentes ;

D'abord il traita le dérivé dibenzoylé par SO^4H^2 concentré refroidi dans la glace. Ls rendement était quantitatif, mais la purification exigeait une série de cristallisations par l'alcool bouillant qui ne se faisaient pas sans perte de temps et de matière et il obtenait finalement un mélange de deux formes tautomères, l'une en aiguilles, sans action sur le chlorure ferrique et appartenant à la forme *cétonique* : $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ l'autre, en octaèdres rosés, se colorant fortement en rouge pourpre par Cl^3Fe et appartenant à la forme *énolique* : $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C\text{-}CO\text{-}C^6H^5\\ \|\\ COH\end{matrix}\right.$.

(8) Baumert et Landolt, *Ann. Chem. Pharm.*, 1895, t. 111, p. 5.
(9) Curtius, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 3041.
(10) Jaffé, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 3121.
(11) C. Blacher, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 435.
(12) Wh. W. Metcalf, *Am. chem. J.*, 1898, t. 20, p. 73.
(13) A. Ellinger et O. Riesser, *Zeit. physiol. Ch.*, 1909, t. 62, p. 271.

Il essaya ensuite la saponification du dibenzoylcamphre par la potasse alcoolique en maintenant à l'ébullition, pendant 2 heures, le mélange contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Il obtint, avec un rendement également quantitatif et après une seule recristallisation dans l'alcool, le composé *énolique*. Les premiers cristaux formés étaient des octaèdres roses, les autres incolores; aucune autre différence n'apparaissait entre eux.

Nous nous sommes arrêté à cette dernière méthode et nous avons pu la simplifier encore :

Nous faisons dissoudre dans l'eau de la potasse en excès, puis ajoutons de l'alcool à 95°, de façon à ce que le titre final soit de 60° environ. Dans ces conditions, le dibenzoylcamphre est loin de se dissoudre complètement. On chauffe alors au B.-M. dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

Rapidement, le corps solide se dissout, ce qui demande moins d'une 1/2 heure, et c'est l'indice de la fin de réaction, le monobenzoylcamphre formé étant soluble dans l'alcali.

On chasse alors l'alcool au B.-M., reprend par l'eau, acidule par ClH, reprend par CO^3NaH qui dissout l'acide benzoïque seul. Par simple essorage on obtient de premier jet le monobenzoylcamphre blanc et pur, fondant à 89°. Le rendement est quantitatif (14) et la réaction fournit la forme énolique pure.

Une simple recristallisation dans l'alcool fournit de beaux cristaux octaédriques légèrement rosés. Par Cl^3Fe le corps se colore instantanément en rouge pourpre.

Préparation de l'acide benzoylcampholique.



$$C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2-CO-C^6H^5\\COOH\end{matrix}$$

Cet acide a déjà été obtenu par saponification de l'éther méthylique correspondant (15). Cette préparation était assez pénible, il fallait chauffer à 125°, pendant 5 jours, la substance avec ClH gazeux. Ce qui n'est pas étonnant d'ailleurs si l'on se rappelle combien est laborieuse la saponification de la fonction éther campholique où le carboxyle est fixé sur un carbone trisubstitué.

Dans le cas du monobenzoylcamphre nous n'avions pas à effectuer une telle saponification, mais en revanche nous avions à ouvrir le noyau, tout en prenant bien garde de ne pas saponifier la chaîne benzoylée.

Nous avons essayé successivement l'action de la potasse fondue, celle de la soude alcoolique, puis celle des acides sulfurique et chlorhydrique et enfin celle des crésylates qui s'était montrée si efficace dans le cas du cyanocamphre (16).

Nous avons ensuite essayé de partir directement du dibenzoyl-

(14) Pendant la période d'interruption de notre travail, T. M. Lowry, C. A. H. Mc Conkey et H. Burgess, *J. chem. Soc.*, 1928, p. 1333, ont étudié ce même corps et bien isolé les deux formes, la forme énolique F. 89°,5 et la forme cétonique F. 112° dont le mélange fond à 84°.

(15) A. Haller et Ch. Weimann, *C. R. loc. cit.*

(16) L. Palfray, *Ann. de Chimie*, 1923 (9), t. 20, p. 313.

camphre, puisque, aussi bien, le monobenzoylcamphre est le premier degré de sa saponification.

I. *A partir du monobenzoylcamphre.*

Action de la potasse fondue. — Pour éviter un excès d'alcali, capable de couper la chaîne benzoylée, nous avons fait un mélange équimoléculaire de potasse pulvérisée (en tenant compte de la teneur en KOH réelle) et de monobenzoylcamphre. Nous avons chauffé au bain d'air à 195-200°, pendant 5 heures.

Après refroidissement, la masse, restée pâteuse, exhalait une forte odeur de camphre. Nous avons traité par l'eau, précipité par ClH, repris par CO^3Na^2 et épuisé à l'éther.

La portion éthérée, traitée comme à l'ordinaire, abandonne des cristaux roses fondant à 87° et qui, par mélange, n'abaissaient pas le point de fusion du monobenzoylcamphre. C'était la portion de matière première non attaquée.

La solution alcaline, précipitée par ClH, nous a fourni finalement un corps acide, fondant à 161°. Disposant d'un échantillon du corps déjà décrit sous le nom d'acide benzoylcampholique, fondant à 163°, nous avons fait la fusion mélangée et trouvé 162°. Nous avions bien obtenu l'acide cherché.

A partir de 9 gr. de monobenzoylcamphre nous avons ainsi environ 3 gr. d'acide.

Nous n'avons pas pu isoler le camphre produit. Mais son odeur révélait nettement la destruction partielle de la molécule de monobenzoylcamphre, par coupure de la chaîne benzoylée :



La petite quantité d'acide benzoïque ainsi formée produisait l'abaissement du point de fusion (161° au lieu de 163°) et, en effet, en traitant le produit acide par l'eau bouillante, où l'acide benzoylcampholique est très peu soluble, nous avons pu déceler un peu d'acide benzoïque, fondant, de premier jet, à 118°.

Action de la soude alcoolique. — Nous avons dissous le sodium (1 atome) dans l'alcool à 95° puis ajouté 1 molécule de monobenzoylcamphre, en vue de réaliser l'ouverture du noyau suivant l'équation :



Nous avons alors chauffé en tubes scellés à des températures de plus en plus élevées. La rupture fréquente des tubes, nous a obligé à nous limiter à 5 gr. de benzoylcamphre par opération.

A 120-130°, l'action est nulle. On retrouve le monobenzoylcamphre inaltéré.

A 140-150°, il n'y a que des traces de produit acide.

A 200-220°, après 8 heures de chauffage, on a isolé environ 3 gr.

d'acide benzoylcampholique et récupéré environ 2 gr. de monobenzoylcamphre.

En poursuivant le chauffage pendant 20 heures, le résultat n'a pas sensiblement changé, et en aucun cas la saponification n'a été totale.

Par ailleurs, à cette température, il s'est toujours produit un peu de camphre, reconnaissable à son odeur, et un peu d'acide benzoïque, isolé par l'eau bouillante et caractérisé par son point de fusion.

Il convient aussi de mentionner que l'acide benzoylcampholique ainsi obtenu était toujours souillé d'une sorte de résine jaune brun très difficile à éliminer.

Action des acides minéraux. — Nous avons d'abord employé l'acide chlorhydrique, additionné d'acide acétique pour tâcher de dissoudre le monobenzoylcamphre. Le mélange était chauffé en tube scellé. Ici encore la fréquente rupture des tubes nous a obligé à n'opérer que sur des quantités ne dépassant pas 5 gr. du corps.

Après chauffage à 180-190° pendant 3 heures, on a obtenu, à partir de 5 gr. de monobenzoylcamphre, 1 gr. d'acide benzoylcampholique et récupéré 4 gr. de monobenzoylcamphre. Il convient de noter que l'acide obtenu était très propre et donnait, par cristallisation dans l'éther, des cristaux très blancs fondant à 163° ; nous n'avons pas observé d'odeur de camphre, ni décelé la présence d'acide benzoïque.

Dans les essais ultérieurs, le chauffage a été prolongé pendant 10 heures, puis pendant 24 heures, à 200-210°.

La proportion d'acide formé s'est élevée à 50 0/0 environ, le reste se retrouvant à l'état de monobenzoylcamphre non transformé.

Au cours d'un de ces derniers essais, la température a été, par inadvertance, portée quelque temps à 250°. Dans ces conditions le produit de la réaction était presque entièrement soluble dans l'eau. C'était un mélange d'acide benzoïque, enlevé par l'eau bouillante et d'un autre produit acide fondant à 145-147°. Nous avons d'abord pensé à de l'acide benzoylcampholique retenant de l'acide benzoïque mais des lavages répétés à l'eau bouillante n'ont pas relevé le point de fusion. Nous n'avons pas eu assez de cet acide pour en poursuivre l'étude. Le résidu non acide de cette opération, exhalait une forte odeur de camphre, mais s'est montré incristallisable.

L'*acide sulfurique* à 50 0/0 a donné sensiblement les mêmes résultats. Mais il avait fait un peu charbonner et noircir le produit, ce qui nous a fait abandonner son emploi.

Action du crésylate de sodium. — On sait que sous l'action des phénols sodés, en particulier le *p*-crésylate, à 200-220° on obtient, avec de bons rendements, le cyanocampholate de crésyle (17).

Nous pouvions espérer que le monobenzoylcamphre possédant, lui aussi, en α, un groupement électronégatif, réagirait de façon

(17) L. PALFRAY, *loc. cit.*, p. 315. — Cf. A. HALLER, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 112. — MINGUIN, *C. R.*, 1891, p. 50 et 101 et *Ann. chim. phys.*, 1893, (6), t. **30**, p. 515.

analogue et nous fournirait le benzoylcampholate de crésyle :



Le résultat n'a pas du tout confirmé nos prévisions.

Dans le cas du cyanocamphre, on obtenait, après chauffage à 200-220° pendant 24 heures, une masse homogène, huileuse, d'où il était facile d'isoler le cyanocampholate.

Avec le benzoylcamphre, au contraire, la masse est restée solide, granuleuse, non homogène et, par traitement approprié, nous en avons retiré d'une part, tout le para-crésol mis en œuvre, d'autre part tout le monobenzoylcamphre.

Le monobenzoylcamphre, au moins sous sa forme énolique, ne se prête donc pas à la condensation par ouverture du noyau, si aisée dans le cas du cyanocamphre.

II. *A partir du dibenzoylcamphre.*

Puisque sous l'action de la potasse le dibenzoylcamphre se transforme, à la température du B.-M., en monobenzoylcamphre et que ce dernier se saponifie à son tour à température plus élevée, il était intéressant d'essayer de faire la saponification totale en une seule fois, en employant la quantité convenable de Na, c'est-à-dire 2 atomes par molécule de dibenzoylcamphre.

10 gr. de dibenzoylcamphre ont été traités par 1gr,3 de sodium, préalablement dissous dans l'alcool à 95°. Pour éviter la rupture du tube scellé nous disposions à côté de lui, dans l'autoclave, un autre tube ouvert rempli d'alcool.

Après chauffage à 160-170° pendant 10 heures nous avons trouvé du monobenzoylcamphre et de l'acide benzoïque, en quantités correspondant à 92 0/0 de la théorie. Nous avons, par ailleurs, isolé une faible quantité de l'acide cherché, caractérisé par son point de fusion 161°,5-162°.

Dans un autre essai le même mélange a été chauffé, pendant 10 heures, à 200-220°. Cette fois, on a pu isoler 5gr,4 d'acide benzoylcampholique fondant à 162°. Par ailleurs, on a recueilli 3 gr. de monobenzoylcamphre. Il s'était formé naturellement de l'acide benzoïque en quantité correspondante et, en outre, une faible quantité de résine visqueuse à odeur de camphre. Le rendement en acide benzoylcampholique est le meilleur que nous ayons obtenu (72 0/0) mais malheureusement cet acide était coloré en jaune et très difficile à purifier, en dépit de recristallisations répétées.

Conclusion des essais de saponification. — En résumé, la méthode qui fournit l'acide benzoylcampholique à l'état le plus pur consiste dans la saponification du monobenzoylcamphre par ClH concentré à 200-220°. A température plus basse, la saponification est très incomplète. A température plus élevée il y a coupure de la chaîne benzoylée. Le rendement devrait être meilleur si on pouvait maintenir le monobenzoylcamphre en dissolution ou du moins en suspension dans le milieu acide.

Avec la soude alcoolique, les rendements se montrent sensiblement relevés, mais le produit est souillé de résines acides très difficiles à éliminer.

L'analyse de l'acide benzoylcampholique ainsi obtenu a donné les résultats suivants :

Subst., 0gr,1410; CO^2, 0gr,3850; H^2O, 0gr,1040. — Trouvé : C 0/0, 74,48 ; H 0/0, 8,19. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^3$: C 0/0, 74,45; H 0/0, 8,08.

Point de fusion. — Trouvé 163° (publié 163°).

Pouvoir rotatoire, dans l'alcool méthylique, $c = 2{,}633$, tube de 1 dm. $\alpha_D^{22} = +1°{,}50'$, d'où $[\alpha]_D^{22} = +69°{,}50$ (publié $[\alpha]_D = +69°{,}28'$).

La *semicarbazone* a été décrite comme fondant à 210° environ avec dégagement de bulles. Nous avons trouvé que la fusion commençait vers 195° avec dégagement de bulles, mais qu'elle n'est vraiment instantanée qu'à 219-220° (corr.).

L'éther méthylique que nous avons obtenu fond à 71° (publié : F. 71°).

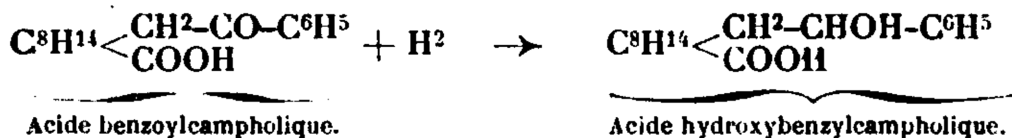
La *semicarbazone* de cet éther fond vers 220° (publié : 222°). Tous ces points de fusion ont été contrôlés par fusion mélangée.

Réduction de l'acide benzoylcampholique.

Nous avons d'abord essayé de réduire ce corps par le sodium et l'alcool absolu. Mais nous n'avons pu isoler qu'une masse visqueuse, incristallisable jusqu'à présent.

Nous avons alors mis en œuvre la méthode décrite par A. Haller et Ch. Weimann (18) qui consiste à soumettre notre acide cétone à l'action de l'amalgame de Na, en milieu aqueux, où l'on maintient mécaniquement une forte agitation.

Dans ces conditions la transformation en acide-alcool est intégrale et le produit très propre :



Il ne peut y avoir ici aucune espèce d'incertitude sur la position de la fonction alcool, pas plus qu'il n'y en avait sur celle de la fonction cétone.

Analyse. — Subst., 0gr,1576; CO^2, 0gr,4256; H^2O, 0gr,1260. — Trouvé : C 0/0, 73,64; H 0/0, 8,88. — Calculé pour $C^{17}H^{24}O^3$: C 0/0, 73,91; H 0/0, 8,69. F. 202-203° (publié : 200-202°).

Pouvoir rotatoire (publié : $[\alpha]_D = +68°{,}6$). — Nous avons trouvé de notre côté, dans l'alcool éthylique, pour $c = 2{,}170$, tube de 1 dm. $\alpha^{16,5} = +1°{,}36'$ d'où $[\alpha]_D^{16,5} = +73°{,}73$ et comparativement un échantillon ayant appartenu à M. A. Haller nous a donné dans les mêmes conditions : $[\alpha]^{16,5} = +2°{,}10'$, d'où $[\alpha]_D^{16,5} = +73°{,}22$.

Ether méthylique. — Obtenu, comme celui de l'acide benzoylcampholique, par action de ICH^3 sur l'hydroxybeuzylcampholate d'argent. Nous devons cependant noter que cette éthérification, conduite parallèlement à la précédente et dans les mêmes conditions de milieu, de temps et de température, ne s'est pas faite aussi facilement. Nous avons en effet récupéré une partie de l'acide-

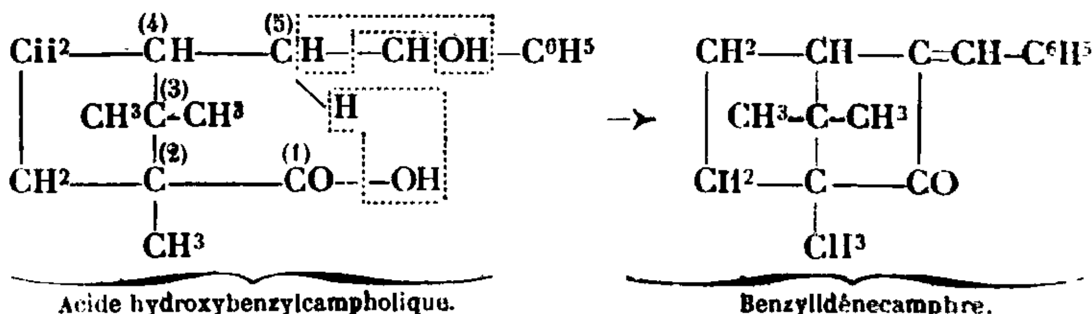
(18) A. Haller et Ch. Weimann, *C. R. loc. cit.* — Cf. Wislicenus, *Lieb. Ann.*, 1863, t. 128, p. 227.

alcool très pur, le reste seulement étant sous forme d'éther méthylique.

Cet éther fond à 104-105° (publié : 105°).

Passage de l'acide hydroxybenzylcampholique au benzalcamphre.

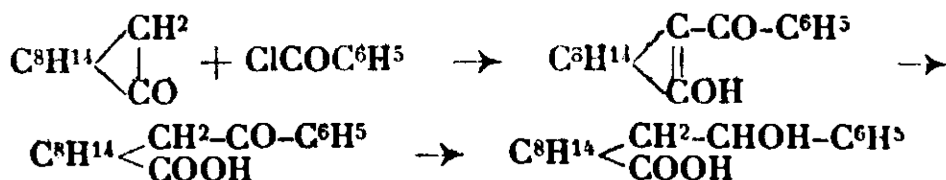
MM. A. Haller et Minguin avaient déjà montré (19) qu'en traitant l'acide hydroxybenzylcampholique par un déshydratant tel que le chlorure de benzoyle, on enlevait 2 molécules d'eau et qu'on reformait le noyau du camphre par fermeture entre les atomes de carbone 1,5 :



Acide hydroxybenzylcampholique. Benzylidènecamphre.

Nous avons vérifié que cette réaction se réalisait bien avec le produit que nous avions obtenu. Elle s'est opérée avec la plus grande facilité par chauffage au B.-M. et nous a fourni le benzylidènecamphre fondant à 96°. Par mélange avec du benzylidènecamphre très pur, pas de variation : F. 96° également.

Conclusions. — Des faits qui précèdent, il résulte que le corps obtenu par MM. A. Haller et Minguin à partir du benzylidènecamphre bromé et décrit sous le nom d'acide phényloxyhomocampholique, préparé de nouveau par MM. A. Haller et Weimann par action de l'iodure de phénylmagnésium sur le cyanocamphre a bien la constitution qui lui avait été assignée, puisqu'il est absolument identique à l'acide hydroxybenzylcampholique que nous avons obtenu de notre côté par réduction de l'acide benzoylcampholique, préparé lui-même par saponification du benzoylcamphre (ou hydroxybenzylcamphène) de Forster, où la position du groupement cétonique, dérivant du chlorure de benzoyle ne saurait faire l'objet d'aucun doute :



Les réserves formulées à l'origine et rappelées plus haut n'ont plus lieu d'être retenues et l'opinion qui voudrait voir dans notre acide-alcool un corps de la forme :



doit être réputée sans fondement.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut catholique de Paris.)

(19) A. HALLER et MINGUIN, *Loc. cit.*, p. 1363.

N° 124. — Sur une méthode volumétrique de dosage du potassium ; par MM. AUSTERWEIL et LEMAY.

(11.7.1931.)

Le dosage gravimétrique du potassium, sous forme de cobaltinitrite sodipotassique, est un procédé dont l'exécution demande assez de temps, et qui, de ce fait, n'est pas très pratique, lorsqu'il faut faire rapidement plusieurs déterminations de potassium en série.

Lors d'une recherche au courant de laquelle il fallait déterminer à plusieurs reprises par jour la teneur en potassium d'un mélange de CNK et de CNNa, en solution aqueuse, les auteurs de la présente note ont été obligés d'étudier la mise au point d'une méthode volumétrique de dosage rapide du potassium.

Le procédé qu'ils ont étudié est basé sur la précipitation connue de K sous forme de cobaltinitrite sodipotassique, et la titration simultanée du cobalt par acidimétrie.

La précipitation du potassium se fait par une méthode dérivant de celle décrite (1) par MM. Wassilieff et Matwejeff. La modification consiste surtout dans la méthode de précipitation. On se sert, autant que possible, d'une solution contenant environ 0gr,5 de K. Lorsqu'on a des cyanures, on chasse le CNH par du ClH ; de même en cas de carbonates. Si le liquide contient des sels d'ammonium, il est prudent de chasser NH^3 en alcalinisant la solution avant de précipiter le K, en la faisant bouillir. Avant la précipitation, on alcalinise légèrement à la soude caustique, puis on revient à une légère acidité avec de l'acide acétique.

On précipite avec une solution de cobalt-nitrite de sodium, obtenue de la façon suivante : on mélange 800 gr. d'une solution de 25 0/0 de nitrate de cobalt 6aq., et 1 kg. d'uue solution de NO^2Na à 40 0/0, le tout additionné de 200 gr. d'acide acétique glacial, que l'on a ajouté au mélange par petites portions et que l'on laisse reposer une nuit.

Pour une petite quantité de 0gr,5 de K, ou prend environ 30 à 40 cm³ de ce réactif pour la précipitation : dès que la solution cobaltique est ajoutée, *on dilue avec 1/3 du volume total en alcool à 90°* ; on chauffe au bain-marie environ 1/2 h., puis on laisse refroidir et reposer 1 h. 1/2 environ. On filtre alors à travers un creuset filtrant Zeiss n° 4, comme l'ont décrit Wassilieff et Matwejeff; mais il est inutile, comme ils l'ont fait, de laisser reposer 12 h., si l'on a eu soin d'ajouter de l'alcool.

On lave le précipité sur le creuset filtrant avec un peu d'eau, puis on dissout son contenu en mettant le creuset dans une capsule en porcelaine de 250 cm³, avec 100 gr. d'acide chlorhydrique dilué, que l'on chauffe jusqu'à dissolution complète du précipité ; la solution a alors une couleur rose. On lave le creuset à l'eau distillée, et on neutralise soigneusement la solution acide contenant le cobalt.

En ce qui concerne cette neutralisation, il est bon d'alcaliniser

(1) *Zeit. anal. Chem.*, 1930, p. 106-114.

d'abord avec de la soude caustique, puis revenir à la neutralité en se servant d'un papier tournesol sensible; la disparition du précipité indique déjà la neutralité du liquide.

On ajoute maintenant à cette solution un excès d'une solution de carbonate de sodium $n/1$, qui précipite le cobalt sous forme de carbonates. Solution et précipité sont ramenés dans un ballon jaugé à un volume connu, et filtrés; on prend une partie aliquote, p. ex. la moitié du volume, et on litre en retour le carbonate en excès avec ClH $n/5$. On procède ainsi pour ne pas avoir à laver le précipité.

Le carbonate consommé indique la quantité de K à raison de 0gr,039 de K par cm^3 de carbonate.

Cette méthode permet d'effectuer un dosage de K en 2 h. 1/2 environ avec une précision de 0,5 à 1,5 0/0.

Un procédé de dosage du sodium par volumétrie, se rapprochant de cette méthode est à l'étude. Il est basé sur le titrage en retour d'une solution connue de carbonate de sodium, avec laquelle on traite à chaud le précipité uranomagnésien de sodium, obtenu d'après Blanchetière et Kahane. Le mode opératoire exact sera donné dans un prochain mémoire.

N° 125. — Le glucide lévogyre des Asphodèles; par H. COLIN et C. NEYRON.

(24.7.1931.)

La présence, dans les tubercules des Asphodèles, d'un glucide spécial a été signalée à plusieurs reprises depuis près d'un demi-siècle. Les auteurs qui se sont occupés de ce principe (Roguin. Clerget, Chevastelon, Sarvini) l'ont décrit comme un glucide lévogyre, apparenté à l'inuline, mais beaucoup plus soluble dans l'eau; ils ont noté également la prédominance du lévulose dans ses produits d'hydrolyse. Plusieurs ont été dirigés daus leurs recherches par la préoccupation d'utiliser industriellement les tubercules à la fabrication de l'alcool. Aucun n'a isolé le principe fermentescible à un état de pureté suffisant pour préciser ses caractères physiques et étudier sa composition.

Pour y réussir, il fallait tout d'abord se renseigner sur la nature et les fluctuations du contingent glucidique des tubercules aux différentes époques de la végétation (1). L'enquête à laquelle nous nous sommes livrés a porté principalement sur les Asphodèles de Syrie (*Asphodelus microcarpus*), mais de nombreuses analyses ont été faites parallèlement sur celles de Provence, du Maroc, des Alpes dauphinoises, toutes variétés de l'espèce *Asph. albus* ou *ramosus*.

C'est, comme de juste, à la fin de la période de végétation. lorsque les feuilles se flétrissent, qu'il convient de traiter les tubercules en vue de l'isolement du principe lévogyre; ils renferment, à ce moment, à l'état frais, environ 8 0/0 de lévulosane, 1 0/0 de

(1) H. Colin et C. Neyron, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 1605 et C. Neyron. *Thèse de l'Université de Paris*, 1930.

saccharose, et 0,5 0/0 de sucre réducteur. Les proportions de saccharose et de réducteur ne descendent jamais plus bas, quel que soit l'âge du tubercule.

L'épuisement des cossettes s'effectue pour le mieux par diffusion aqueuse vers 80°; les liqueurs sont ensuite déféquées au plomb, concentrées, puis, après élimination de l'excès du déféquant par l'acide sulfurique, saturées à froid de baryte hydratée, en poudre. Par affusion d'alcool jusqu'à concurrence d'un titre assez faible (25 0/0), le complexe barytique précipite. On le dissout dans l'eau tiède et la solution est traitée par CO^2 jusqu'à refus, portée à l'ébullition et filtrée. Le baryum qui a résisté à l'action du gaz carbonique est éliminé par l'acide sulfurique. Il n'y a plus qu'à évaporer avec précaution, et à précipiter par l'alcool.

On purifie par dialyse, ce qui ne va pas sans lourdes pertes; mais parmi tous les procédés essayés aucun ne vaut celui-là.

La dessiccation s'opère d'abord dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 110°. Sous l'effet de la température, la substance foisonne et se met en boules; elle brunit à peine, sans varier de poids, lorsqu'on porte ensuite la température à 120°, durant 3 heures.

Elle n'est pas absolument insipide, à la façon de l'inuline ou de la graminine, mais légèrement sucrée, comme la synanthrine. Très hygroscopique, elle est soluble dans l'eau en toutes proportions et assez soluble dans l'alcool : 100 cm³ d'alcool à 80° en dissolvent 11gr,5 à 27°.

Par refroidissement, les sirops abandonnent une partie du produit en solution. Le dépôt boueux, examiné au microscope, se présente sous forme de corpuscules arrondis qu'on pourrait prendre pour des sphérocristaux. Mais de l'avis de M. Gaudefroy qui a bien voulu les examiner, leur biréfringence est faible et ils ne donnent pas le phénomène de la croix noire.

Le point de fusion n'est pas plus net que celui des autres lévulosanes. Au bloc, la substance brunit au-delà de 170° et fond en se décomposant vers 210°.

Le pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D$, est compris entre — 18° et — 19°; dans les limites où nous avons opéré, il n'est influencé ni par la température, ni par la concentration; aucune mutarotation n'a été observée :

$$p = 3,51;\quad a = -1°,20';\quad l = 2;\quad t = 15°;\quad [\alpha]_D = -18°,6$$
$$p = 11,16;\quad a = -4°,7';\quad l = 2;\quad t = 25°;\quad [\alpha]_D = -18°,6$$

Les mesures cryoscopiques assignent à la substance un poids moléculaire compris entre 700 et 900 :

$$\Delta = 0,16 \qquad p = 6^{gr},3; \qquad \Delta = 0,31 \qquad p = 11^{gr},3$$

C'est en vain que nous avons essayé de la fractionner par l'alcool, soit à l'état libre, soit sous forme de complexe barytique. Il n'y a, pour l'instant, aucune raison de ne pas la considérer comme un glucide défini.

L'hydrolyse par les acides est aussi facile que celle des lévulosanes déjà décrits; en milieu de p_H voisin de 4, elle est terminée en un quart d'heure au bain-marie à l'ébullition.

Le pouvoir rotatoire tombe alors entre — 66° et — 67°, à la température de 15°.

Le rendement de l'hydrolyse ne dépasse pas sensiblement le poids du glucide sec mis en œuvre.

Les liqueurs saccharifiées fermentent complètement. Elles ne donnent ni les réactions des pentoses, ni celles du galactose et du mannose. L'osazone obtenue par action de l'acétate de phénylhydrazine, à chaud, est la glucosazone typique.

Le lévulose prédomine dans l'hydrolysat; l'abondance des précipités de méthylphénylosazone (F. = 154°) et de lévulosate de calcium ne laisse aucun doute à cet égard. Cependant, l'activité optique est loin d'être égale à celle des solutions de lévulose pur.

C'est la difficulté à laquelle Ch. Tanret (2) s'est heurté le premier, au cours de ses recherches sur l'inuline et ses satellites : pseudo-inuline, inulénine, hélianthénine, synanthrine. A son avis, ces cinq glucides renfermaient une certaine quantité de glucose dont la proportion allait en augmentant de l'inuline (10-12 0/0) à la synanthrine (20 0/0), et il croyait la chose suffisamment démontrée du fait que les liqueurs hydrolysées, après traitement par la chaux et séparation du lévulosate calcique, étaient, à pouvoir réducteur égal, bien moins lévogyres qu'au début.

On ignorait alors la facile isomérisation des sucres réducteurs sous l'action des alcalis, telle que devaient la mettre en évidence, quelques années plus tard, Lobry de Bruyn et Van Eckenstein (3).

Lorsqu'on alcalinise les solutions des sucres réducteurs, on voit leur activité optique varier avec le temps. Dans le cas du glucose et du lévulose, la déviation se rapproche de zéro. Que l'on parte de l'un ou de l'autre, dans les conditions où se plaçaient les savants belges, on trouve, en fin de compte, dans les liqueurs, du glucose, du lévulose, du mannose, sans parler du pseudo-fructose. La vitesse de cette transformation dépend évidemment de la température et de la concentration du milieu en ions OH.

Cette isomérisation n'est pas la seule perturbation qui se produise dans les solutions alcalines de sucres réducteurs. Elles jaunissent facilement, comme on sait, pour peu que la température s'élève, ou même à froid si l'expérience se prolonge, et cette caramélisation s'accompagne d'une diminution du pouvoir réducteur. Corrélativement, il se fait des acides organiques, aussi vite salifiés. Lorsqu'on opère avec la chaux, la strontiane ou la baryte, on constate bientôt l'impossibilité de précipiter la totalité de la base par le gaz carbonique.

La méthode à la chaux ne convient donc guère pour la recherche de petites quantités de glucose en présence d'une masse de fructose. Si expéditivement que l'on opère, lorsqu'on traite par la chaux une solution de fructose pur, les eaux mères débarrassées de chaux ont un pouvoir rotatoire supérieur en valeur algébrique à celui du lévulose initial. Nous avons trouvé, par exemple, à 20° :

(2) C. Tanret, *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 9, p. 200, 227, 622.
(3) Lobry de Bruyn et Van Ekenstein, *R. Tr. Ch. P.-B.*, 1895, t. 14, p. 203.

Pour le sucre régénéré du complexe calcique.. $[\alpha]_D = -88°$
Pour le sucre des eaux mères................ $[\alpha]_D = -69°$

En répétant le traitement à la chaux sur l'égout, après concentration, on voit croître à chaque opération le pouvoir rotatoire du sucre en solution; mais à mesure que la déviation des eaux mères se rapproche de zéro, la précipitation du lévulosate calcique se fait de plus en plus difficile et le fractionnement par la chaux est insignifiant. Cela est bien conforme à ce qu'on sait des variations des propriétés optiques dans les solutions alcalines de lévulose.

Il en va autrement si l'on opère sur des mélanges lévogyres de fructose et de glucose, surtout si l'on prend soin d'effectuer les manipulations à basse température, pour ralentir les processus d'isomérisation et d'oxydation. On peut alors obtenir des eaux mères nettement dextrogyres.

En partant du sucre interverti, nous avons eu, dès le premier fractionnement :

Pour le sucre régénéré du complexe calcique.. $[\alpha]_D = -54°$ } à 18°
Pour le sucre des eaux mères................ $[\alpha]_D = +11°$

Et sur un mélange de glucose et de lévulose de pouvoir rotatoire égal à — 38°, à 15°, on avait, à la seconde opération :

Pour le sucre régénéré du complexe calcique.. $[\alpha]_D = -47°$ } à 15°
Pour le sucre des eaux mères................ $[\alpha]_D = +2°$

Le procédé n'est donc pas dépourvu de toute valeur, si l'on prend les précautions indispensables et si l'on se borne à un petit nombre de fractionnements.

Appliqué aux produits d'hydrolyse de l'aspbodéloside, il nous donnait les résultats suivants :

Pour le sucre régénéré du complexe calcique.. $[\alpha]_D = -86°$ } à 25°
Pour le sucre des eaux mères................ $[\alpha]_D = -41°$

L'obligation où nous étions de ménager notre produit purifié nous a empêchés d'insister dans cette voie; d'ailleurs, le fractionnement de l'hydrolysat par l'alcool absolu nous permettait d'obtenir avec plus de sécurité des sirops à — 45° environ de pouvoir rotatoire.

La présence, dans l'asphodéloside, d'un second constituant glucidique ne fait donc aucun doute.

Ce sucre est oxydable par l'eau de brome et par l'iode en milieu faiblement alcalin.

En quatre jours, à 25°, le pouvoir réducteur de l'hydrolysat d'asphodéloside additionné de brome a diminué en moyenne de 16 0/0, l'acidité du milieu croissant en conséquence.

L'iode fixé par les produits d'hydrolyse, évalué d'après les diverses techniques en usage, correspond à 14-15 0/0 du sucre total.

L'action du brome et de l'iode est beaucoup plus étendue lorsqu'elle s'exerce sur les fractions de l'hydrolysat les moins solubles dans l'alcool absolu; elle atteint 40 0/0 du sucre environ dans les liqueurs dont le pouvoir rotatoire est voisin de — 45°.

L'asphodéloside renferme donc un sucre aldéhydique dans la proportion d'une molécule de ce dernier pour 5 ou 6 de lévulose.

Etant donné le pouvoir rotatoire de l'hydrolysat, l'aldose en question ne peut guère être que le glucose.

Et en effet, l'addition d'émulsine à la solution méthyiique des produits d'hydrolyse, conformément aux indications de Bourquelot et Bridel (4), fait baisser, en quelques jours, le pouvoir réducteur de 12 0/0. Corrélativement le pouvoir rotatoire tombe de — 67° à — 85°, chiffres qui cadrent d'une façon satisfaisante avec l'hypothèse que le sucre réducteur disparu est du glucose, transformé par l'émulsine en méthylglucoside β.

L'extraction de ce glucoside, dans un pareil mélange, ne va pas sans difficulté; néanmoins, l'épuisement par l'éther acétique bouillant nous a donné assez de cristaux pour vérifier leur forme, leur saveur et leur point de fusion (102-104°). Il s'agit bien, croyons-nous, du β-méthylglucoside.

Le glucide lévogyre des Asphodèles, tel que nous l'avons préparé, est donc à base de glucose et de lévulose, ce dernier de beaucoup plus abondant, qu'il s'agisse d'un gluco-fructosane ou d'un mélange intime de fructosane et de glucosane.

Il est rapidement hydrolysé par la poudre mycélienne ou le liquide fermentaire d'*Aspergillus niger*. La sucrase de levure de boulangerie (marque viennoise Maunterhefe), quel que soit son mode de préparation, ne l'attaque que lentement et partiellement, sans que nous ayons pu, jusqu'alors, découvrir la raison pour laquelle l'hydrolyse est incomplète; rien ne sert, en l'espèce, d'additionner la liqueur diastasique du liquide fermentaire d'Aspergille, préalablement porté à l'ébullition. La levure vivante fait néanmoins fermenter facilement le jus d'Asphodèle ou même la solution du glucide purifié; la fermentation est, sinon totale, du moins beaucoup plus profonde que l'hydrolyse diastasique, comme cela se voit généralement en pareil cas.

Bien qu'un bon nombre d'holosides à base de fructose soient désormais suffisamment décrits, il serait prématuré de tenter dès maintenant une classification de ces corps. L'inuline mise à part (5), leur constitution n'a fait l'objet d'aucune recherche; bien plus, leur recensement paraît loin d'être terminé. Chez les Dicotylédones, on ne connaît guère que l'inuline et ses satellites. Chez les Monocotylédones, contrairement à l'opinion des anciens botanistes, les fructosanes sont nombreux et divers.

Toutes ces substances sont lévogyres, amorphes ou micro-cristallines, hygroscopiques à des degrés divers, plus ou moins solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool absolu. Aucune d'elles n'est précipitée par l'extrait de Saturne, sinon en milieu alcalin; toutes précipitent par la baryte, les unes directement, les autres par affusiou d'alcool. Elles répondent approximativement à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$; l'exposant, évalué par cryométrie est généralement supérieur à 4; cependant, un

(4) Bourquelot et Bridel, *Bull. Chim. biol.*, 1921, t. 3, p. 217.

(5) Irvine et Steele, *Chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 1474. — Bergmann et Knehe, *Ann. Chem.*, 1926, t. 449, p. 302.

dihexoside naturel a été signalé récemment dans l'*Iris fœtidissima* (6).

Leur pouvoir rotatoire après hydrolyse est, pour certaines, sensiblement égal à celui du fructose; pour d'autres, il est notablement supérieur. C'est la seule ligne de démarcation que l'on puisse tracer, pour le moment, parmi ces substances; encore n'est-elle pas absolument rigide.

Daus le premier groupe se placent l'inuline (7), l'irisiue de l'Iris des marais, la sciiline de la Scille maritime, la graminine de l'Avoine à chapelet, la triticine des rhizomes de Chiendent, le glucide des caïeux d'Ail (8). Ces divers corps sont assez fortement lévogyres; exception faite pour la graminine (9), ils ne fermentent pas sous l'action des levures ordinaires; leurs composés barytiques sont peu solubles dans l'eau.

Les lévulosides du second groupe sont beaucoup plus nombreux; ils sont bien moins lévogyres que les précédents; ils fermentent assez facilement; leurs composés barytiques sont solubles dans l'eau et ne précipitent que par affusion d'alcool. C'est là que se rangent, à côté de la synanthrine et de l'hélianthénine du Topinambour, *le glucide lévogyre de l'Asphodèle*, ceux de l'Oignon, de l'Echalote, de l'Hemérocalle, et de beaucoup d'autres Monocotylédones qui n'ont été analysées que superficiellement. La très grande solubilité de ces corps, la présence du saccharose dans les plantes qui les renferment, rendent leur préparation et surtout leur purification très laborieuses. Tous paraissent renfermer du glucose; est-ce à titre de constituant moléculaire, la question est trop grave pour qu'on y réponde hâtivement.

Il faut mettre à part jusqu'à nouvel ordre, dans un groupe intermédiaire, la lévosine (10) des grains de Seigle, la pseudo-inuline du Topinambour, l'asparagose (11) des racines d'Asperge, le dihexoside de l'Iris fétide, aussi bien que les polyosides lévogyres signalés par Votocek (12) dans les Betteraves sucrières tombées en pourriture après une période de grand froid.

N° 126. — Dédoublement des acides β-oxysubstitués. Une méthode de préparation de désoxybenzoïnes; par MM. D IVANOFF et J. POPOFF.

(18.8.1931).

Dans un récent travail l'un de nous avec M. A. Spassoff (1) a proposé une méthode de préparation des acides β-oxybutyriques tri-

(6) Colin et Augem, *Bull. Chim. biol.*, 1928, t. **10**, p. 489.

(7) D'après Bourquelot et Bridel (*loc. cit.*), l'émulsine est sans effet sur les produits d'hydrolyse de l'inuline dissous dans l'alcool méthylique.

(8) Chevastelon, *Thèse*, Paris, 1894.

(9) Colin et de Cugnac, *Bull. Chim. biol.*, 1926, t. **8**, p. 621.

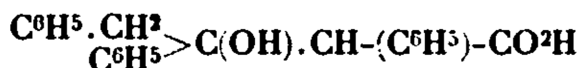
(10) C. Tanret, *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. **1**, p. 724.

(11) G. Tanret, *C. R.*, 1909, t. **49**, p. 48.

(12) E. Votocek, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 409.

(1) D. Ivanoff et Al. Spassoff, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 371.

arylsubstitués, en condensant le phénylacétate chloromagnésien, $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$, ou le parachlorophénylacétate chloromagnésien, p-$Cl.C^6H^4.CH^2.CO^2.MgCl$, avec quelques réactifs de Grignard aromatiques. Ainsi, à partir de $C^6H^5.CH^2.CO^2.MgCl$ et $C^6H^5.MgBr$ on obtient l'acide triphényl-1.2.3-oxy-2-butanoïque :



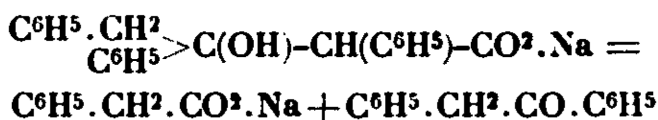
La constitution de ces acides a été démontrée par synthèse. Ensuite la méthode de synthèse a été généralisée et d'autres acides β-oxysubstitués (2) ont été obtenus.

Dans le présent travail nous présentons de nouvelles preuves, fournies par voie analytique, de la constitution des dits acides.

On connaît quelques méthodes pour établir la constitution des β-oxyacides. E. Erlenmeyer (3) a démontré qu'en chauffant quelques-uns de ces acides avec une solution concentrée d'hydracide, ils se déshydratent et puis fixent à la double liaison une molécule de celui-ci, tandis que Schrötter (4), en distillant sous pression réduite les éthers-sels de quelques acides ou bien en les chauffant avec de la potasse alcoolique, a montré qu'ils se déshydratent et donnent les acides non saturés correspondants. Schnapp (5), en faisant subir à l'acide α-diéthyl-β-oxybutyrique une distillation sèche, l'a décomposé en aldéhyde acétique et acide diéthylacétique.

Par contre, nos acides chauffés une demi-heure avec une solution aqueuse de soude se dédoublent très facilement et d'une manière quantitative en acide phénylacétique et en cétone correspondante.

Par exemple, l'acide triphényl-1.2.3-oxy-2-butanoïque donne l'acide phénylacétique et la désoxybenzoïne d'après l'équation :



Pour l'acide phényl-(1-oxycyclohexyl)-acétique, où le groupe hydro-



xyle est lié directement au noyau, il est indispensable de chauffer pendant 5 heures 1/2.

Les sels alcalins de ces acides, sans excès d'alcali, ne se décomposent pas sensiblement, même après un chauffage très prolongé.

L'identification des produits de dédoublement se fait par le point de fusion ou d'ébullition.

Cette réaction peut être utilisée dans certains cas comme méthode de préparation de quelques désoxybenzoïnes, elle a même certains avantages sur celle de Friedel et Crafts.

(2) *Ibid.*, p. 377.
(3) *D. Ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 1318.
(4) *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1589. Voir aussi H. Rupe et E. Busolt, p. 4537.
(5) *Lieb. Ann.*, 1880, t. **201**, p. 72.

Cette méthode de dédoublement a été appliquée à 12 acides qui ont donné les acides phénylacétiques et les cétones suivantes : $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^5$, $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3$.*m*, $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3$.*p*, $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4$.Br.*p*., *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^5$, *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3$.*m*, *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3$.*m*, *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4$.Br-*p*, $C^6H^5.CO.C^6H^5$, $C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.C^6H^5$, $C^6H^5.CO.CH^3$ et $C^6H^{10}O$ (cyclohexanone).

Partie expérimentale.

Le mode opératoire adopté est le suivant : l'acide pesé est mis dans un ballon à fond rond, on ajoute une solution de soude à 10 0/0 jusqu'à réaction nettement alcaline et chauffe au réfrigérant ascendant pendant une 1/2 heure ou, pour plus de sûreté, une heure. La cétone est extraite trois fois à l'éther, la solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium, et après distillation de l'éther, la cétone est pesée. Dans les cas où les cétones ne sont pas solubles dans ce solvant, la cétone est filtrée et le précipité lavé deux ou trois fois à l'eau afin d'éliminer complètement le phénylacétate de sodium. Les cétones suivantes sont insolubles dans l'éther : $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3$.*p*., *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4$.Br-*p*., et $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4$.Br-*p*.

L'acide phénylacétique du filtrat est acidulé avec de l'acide sulfurique et extrait de même à l'éther. Après séchage sur du sulfate de sodium et élimination de l'éther, l'acide phénylacétique est pesé ou titré.

Dans le tableau ci-après sont donnés les résultats obtenus.

Parmi les désoxybenzoïnes, celles décrites ci-dessous ne sont pas connues.

Benzyl-parabromophénylcétone, $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4$.Br-*p*.

Ce corps cristallise dans l'alcool à chaud sous forme de lamelles incolores et fond à 113°,5-115°. Il est peu soluble dans l'éther et facilement dans le benzène.

Analyse. — Subst., 0gr,1923 ; BrAg, 0gr,1330. — Trouvé : Br 0/0, 29.40. — Calculé pour $C^{14}H^{11}OBr$: Br 0/0, 29.09.

L'acide diphényl-1.3-parabromophényl-2-oxy-2-butanoïque : C^6H^5-CH^2-C(OH)-CH-CO^2H, dont dérive cette cétone, a été obtenu



à partir de $C^6H^5.CH^2.CO^2$.MgCl (1,5/10 mol. gr. $C^6H^5.CH^2$.Cl) et 2,25/10 mol. gr. *p*-Br.C^6H^4.MgBr. Dix minutes après que les deux réactifs ont été mélangés il se fait une réaction un peu vive et un précipité brunâtre se forme. En décomposant avec de l'acide sulfurique un précipité surnage (12gr,5) qui a été filtré et lavé à l'eau. De la solution étherée a été isolé encore 12gr,5 d'acide. Le rendement total est 25 gr. ce qui fait 81 0/0 par rapport à $C^6H^5.CH^2$.Cl. Le produit brut fond de 160-165°.

Cet acide est difficilement soluble dans l'éther et l'alcool. Dans

Acide		Ac. phényl-acétique		Cétone	
Formule	gr.	gr.	0/0	gr.	0/0
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5.CH^2}{C^6H^5}>C(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	2,00	0,80	98,8	1,15	98,3
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5.CH^2}{m\text{-}CH^3.C^6H^4}>C(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	2.00	0.[illegible]0	100	1.15	95.0
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5.CH^2}{p\text{-}CH^3.C^6H^4}>C(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	1.00	0.40	100	0.55	91.6
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5.CH^2}{p.Br.C^6H^4}>C(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	3.80	1,15	91.3	2.34	92.1
$\genfrac{}{}{0pt}{}{p.Cl.C^6H^4.CH^2}{C^6H^5}>C(OH).CH(C^6H^4Cl.p).CO^2H$	1.00	0.45	100	0.55	96.5
$\genfrac{}{}{0pt}{}{p.Cl.C^6H^4.CH^2}{m.CH^3.C^6H^4}>C(OH).CH(C^6H^4.Cl.p).CO^2H$	1.40	0,55	100	0.80	95.2
$\genfrac{}{}{0pt}{}{p.Cl.C^6H^4.CH^2}{p.CH^3.C^6H^4}>C(OH).CH(C^6H^4.Cl.p).CO^2H$	3.50	1.47	100	2.00	94.8
$\genfrac{}{}{0pt}{}{p.Cl.C^6H^4.CH^2}{p.Br.C^6H^4}>C(OH).CH(C^6H^4.Cl.p).CO^2H$	2.35	0,81	97,0	1.40	94.0
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{C^6H^5}>C(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	2,25	0.95	100	1.20	93.8
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5.CH^2}{C^6H^5.CH^2}>C(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	2,00	0,75	95,0	1.15	95.0
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{CH^3}>C(OH).CH(C^6H^5)CO^2H$	2,00	1,00	94.3	0,78	83.3
$C^6H^{11}<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH\ (1)}{CH(C^6H^5).CO^2H\ (1)}$	2.45	1,83	97.2	0,90	90.0 (6)

l'alcool à chaud il cristallise sous forme d'aiguilles incolores qui fondent à 172°,5-173°,5.

Poids moléculaire. — 0,2814 ont été neutralisés avec 6,85 cm³ KOH *n*/10. — P.-M. trouvé : 410,8. — Calculé : 411.

Parachlorobenzyl-métatolylcétone, *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^5.CH^3$.*m*. — La cétone est très soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène. Dans l'alcool elle cristallise sous forme de lamelles incolores et fond à 88-89°.

Analyse. — Subst., 0gr,1856 ; ClAg, 0gr,1121. — Trouvé : Cl 0/0, 14.94. — Calculé pour $C^{15}H^{13}OCl$: Cl 0/0, 14.51.

Parachlorobenzyl-paratolylcétone, *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4.CH^3$-*p*. — La cétone cristallise en petites lamelles incolores dans l'alcool à chaud et fond à 112°,5-114°. Elle est très soluble dans l'alcool. l'éther et le benzène.

Analyse. — Subst., 0gr,1931 ; ClAg, 0gr,1154. — Trouvé : Cl 0/0, 14.76. — Calculé pour $C^{15}H^{13}OCl$: Cl 0/0, 14.51.

Parachlorobenzyl-parabromophénylcétone, *p*-Cl.$C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4$.Br.*p*. — La cétone cristallise dans l'alcool à chaud sous

(6) Il a été fait de même un essai approximativement quantitatif avec $\genfrac{}{}{0pt}{}{n\text{-}C^3H^7}{n\text{-}C^3H^7}>C(OH)\text{-}CH\text{-}(C^6H^5)CO^2H$ qui a donné de bons résultats. Un essai avec un acide du type $\genfrac{}{}{0pt}{}{R.CH(OH)}{R}>CH.CO^2H$ montre qu'il se dédouble aussi mais ces acides seront étudiés plus tard.

forme d'aiguilles incolores et fond à 126-127°. Elle est peu soluble dans l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,1478; ClAg + BrAg, 0gr,1561. — Trouvé : (Cl + Br) 0/0, 36.76. — Calculé pour $C^{14}H^{10}OClBr$: (Cl + Br) 0/0, 37.28.

Résumé. — Les acides β-oxysubstitués du type $R.C(OH)(R_1)-CH(C^6H^5).CO^2H$, chauffés eu milieu alcalin, se dédoublent quantitativement en acide phénylacétique et la cétone, $R.CO.R_1$. Cette réaction peut être utilisée pour établir la constitution de ces acides et comme méthode de preparation de désoxybenzoïnes.

(Institut chimique de l'Université de Sofia.)

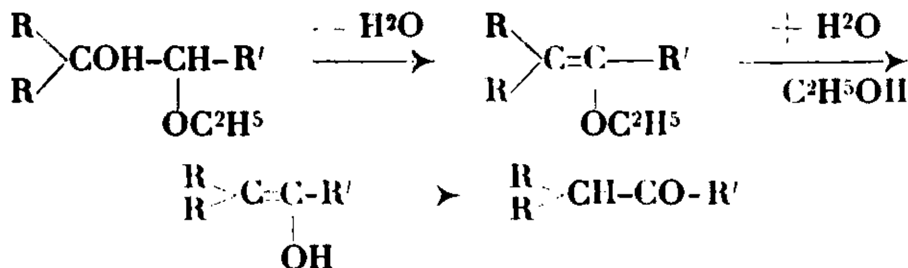
N° 127. — Recherches sur les éthers-oxydes éthyliques des α-GLYCOLS (II); par D. BADRAN.

(2.9.1931.)

Action de certains déshydratants sur les éthers oxydes éthyliques des α-glycols.

En possession des éthers oxydes éthyliques des α-glycols $\frac{R}{R}>COH-CH(OC^2H^5)-R'$, nous nous sommes proposés de rechercher s'il n'était pas possible de les transformer en cétones dialcoylées de forme : $\frac{R}{R}>CH-CO-R'$.

Le mécanisme de cette transformation est le suivant :



$$\frac{R}{R}>COH-CH(OC^2H^5)-R' \xrightarrow{-H^2O} \frac{R}{R}>C=C(OC^2H^5)-R' \xrightarrow[C^2H^5OH]{+H^2O}$$

$$\frac{R}{R}>C=C(OH)-R' \rightarrow \frac{R}{R}>CH-CO-R'$$

L'étude systématique des conditions de cette désalcoylation nous a permis de faire les remarques suivantes :

1° Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide formique cristallisable, l'acide oxalique anhydre et l'acide sulfurique à 20 0/0 avec lesquels on peut transformer les éthers oxydes éthyliques en cétones dialcoylées dans la proportion de 40 à 50 0/0 du rendement théorique. L'acide paratoluène-sulfonique n'a fourni que des résultats médiocres.

2° Pour augmenter le rendement en cétones nous avons trouvé qu'il y avait intérêt à isoler le produit à forme énolique intermédiaire.

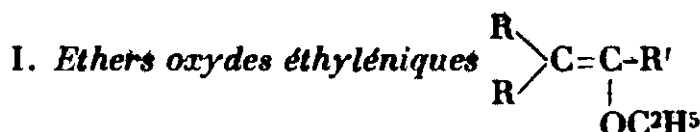
Ainsi, l'opération se fait en 2 phases :

a) Déshydratation des éthers oxydes au moyen de l'anhydride phosphorique en présence de pyridine anhydre;

b) Hydrolyse des composés éthoxyéthyléniques à l'aide de l'acide sulfurique à 20 0/0.

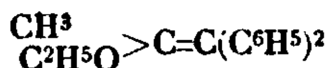
3° Relativement à la première phase on observera que la température d'ébullition des éthers oxydes éthyléniques n'est que de 5 à 10° plus basse que les éthers oxydes des α-glycols. Leur séparation par distillation fractionnée est très délicate. Cette transformation s'effectue dans la proportion de 90 0/0 du rendement théorique.

Nous avons ainsi préparé un certain nombre d'éthers oxydes éthyléniques qui, comme les éthers oxydes éthyliques dont ils dérivent ne sont pas connus. Ils sont très stables et la double liaison se manifeste par l'absorption du brome, pour donner des composés dibromés instables et par l'oxydation au peroxyde de benzoyle, comme il sera démontré plus loin.



La déshydratation des éthers oxydes éthyliques des α-glycols (par l'anhydride phosphorique en présence de pyridine) nous a permis de préparer les éthers oxydes éthyléniques suivants :

1° *α.α-Ethoxy-méthyl. diphényléthylène*



On dissout 12 gr. de diphényléthoxyéthylcarbinol dans 15 gr. de pyridine sèche et l'on ajoute 8 gr. (1 mol. + 10 0/0) de P^2O^5.

Il y a dégagement de chaleur mais il est nécessaire de chauffer 3 heures à reflux dans un bain d'huile maintenue à la température de 140°. On laisse refroidir, on décante la partie liquide, on distille la pyridine sous la pression ordinaire, et le résidu est rectifié dans le vide.

La réaction a fourni 10 gr. (au lieu de 11 gr.) d'éther oxyde éthylénique, c'est-à-dire 90 0/0 du rendement théorique

Liquide huileux. Il distille à 141-147° sous 6,5 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1891 ; CO^2, 0gr,5938 ; H^2O, 0gr,126. — Trouvé : C 0/0, 85,56 ; H 0/0, 7,40. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 7,56.

2° *Ethoxyéthyl. dipropyléthylène (éthoxy-3-propyl-4-heptène-3)*



La déshydratation du dipropyléthoxypropylcarbinol s'effectue dans les mêmes conditions que la précédente avec 90 0/0 du rendement théorique.

Liquide incolore, à odeur agréable qui distille à 108-109°/17 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1893 ; CO^2, 0gr,5415 ; H^2O, 2214 gr. — Trouvé : C 0/0, 77,97 ; H 0/0, 12,99. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O$: C 0/0, 78,26 ; H 0/0, 13,04.

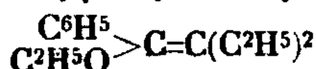
3° α.α-*Ethoxyéthyl.dibutyléthylène* (*éthoxy-3-butyl-4-octène-3*)



De la même manière, on a déshydraté le dibutyléthoxypropylcarbinol; un rendement voisin de la théorie a été obtenu (94 0/0); liq. incolore. $Eb_{16} = 124\text{-}127°$.

Analyse. — Subst., 0gr,1973; CO^2, 0gr,5753; H^2O, 0gr,2394. — Trouvé C 0/0, 79,52; H 0/0, 13,48. — Calculé pour $C^{14}H^{28}O$: C 0/0, 79,24; H 0/0, 13,20.

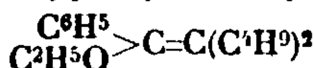
4° α.α-*Ethoxyphényl.diéthyéthylène.*



Les mêmes conditions expérimentales appliquées au diéthyléthoxybenzylcarbinol donnent 90 0/0 d'éthoxyphényldiéthyléthylène; liq. incolore qui distille à 134-135° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2004; CO^2, 0gr,6017; H^2O, 0gr,1728. — Trouvé C 0/0, 81,88 : H 0/0, 9,58. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C 0/0, 82,35; H 0/0, 9,80

5. α.α-*Ethoxyphényl; dibutyléthylène*



Cet éther éthylénique est formé à partir du dibutyléthoxybenzylcarbinol.

Liquide qui distille à 165-167° sous 14mm,5 (non corrigé).

Analyses. — Subst., 0gr,1892; CO^2, 0gr,5797; H^2O, 0gr,1872. — Trouvé : C 0/0, 83,56; H 0/0, 10,99. — Calculé pour $C^{18}H^{28}O$: C 0/0, 83,08; H 0/0, 10,77.

II. *Etude de la non saturation des éthers oxydes éthyléniques.*

1° *Action du brome sur les éthers oxydes éthyléniques.*

Les éthers oxydes éthyléniques mentionnés ci-dessus, fixent facilement 2 atomes de brome. L'essai a été effectué sur 2 d'entre eux, c'est-à-dire sur l'éthoxyéthyldipropyléthylène et sur l'éthoxyphényldiéthyléthylène; les résultats obtenus sont identiques.

a) Dans la solution sulfo-carbonique d'éthoxyéthyl-dipropyléthylène, on ajoute 2 atomes de brome en solution également sulfocarbonique; après 12 heures de contact à froid, la réaction se produit avec décoloration.

On obtient finalement une liqueur un peu colorée, dégageant du gaz bromhydrique.

Après avoir évaporé le dissolvant dans le vide, il reste un liquide sirupeux, peu stable, qui dégage, au contact de l'air, des vapeurs d'acide bromhydrique.

Avec l'eau de baryte bouillante, on n'arrive pas au glycol correspondant.

De même le produit résultant de la bromuration ne réagit pas sur la diméthylaniline.

Enfin un essai de distillation sous la pression réduite nous a fourni une petite portion qui distille à 115-138°/15 mm. (pas de point d'ébullition fixe), de couleur jaune, qui après quelques heures, prend une teinte brun foncé. La majeure partie du produit est carbonisée au bond du ballon de distillation pendant le chauffage.

b) L'éthoxyphényl-diéthyléthylène se comporte comme le précédent sous l'influence du brome.

Le liquide qu'on arrive à séparer par la distillation sous pression réduite (dans d'assez larges limites d'ailleurs) est de nuance vert clair; il prend, plus tard, une teinte vert foncé, presque noire.

Le produit bromé étant traité par l'eau de baryte, il nous a fourni un liquide gris vert, qui a pris, après quelques heures, une teinte vert foncé.

Par la distillation fractionnée, on obtient une petite quantité, sans point fixe d'ébullition, à l'odeur très agréable d'essence de géranium. Finalement, on obtient un liquide jaune, qui bout à 138-142°/18 mm.; mais à chaque fractionnement, une quantité appréciable du produit se trouve carbonisée au fond du ballon.

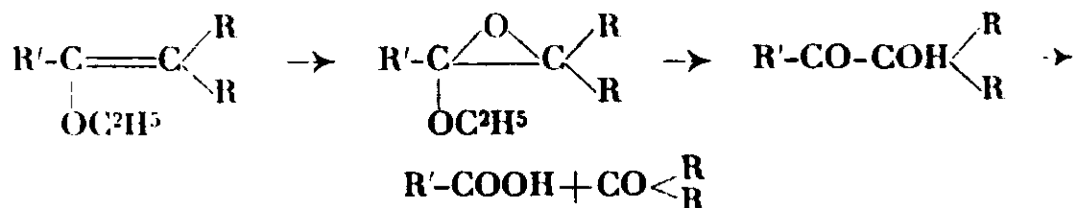
Donc, les divers essais n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants, et ce fait est dû peut-être à la structure particulière des éthers oxydes éthyléniques qui ont leur atome de brome fixé sur un atome de carbone tertiaire.

Les 2 produits éthyléniques ci-dessus indiqués, se comportent vis-à-vis du brome exactement comme les carbures éthyléniques furylés préparés par M. A. Mironesco (1).

2° *L'oxydation des éthers oxydes éthyléniques.*

Nous avons montré ci-dessus les essais effectués en vue de transformer l'éthoxyéthyl-dipropyléthylène et l'éthoxyphényl-diéthyléthylène en dibromure, puis en glycol correspondant.

Dans l'impossibilité d'obtenir des dérivés dibromés nous permettant de démontrer la position de la double liaison nous avons procédé à l'oxydation de ces produits non saturés. Les oxydes résultant devaient conduire, par hydrolyse, aux cétones hydroxyiées, et l'oxydation de ces dernières, nous aurait donné i acide et une cétone suivant le schéma :



Pour l'oxydation c'est à l'hydroperoxyde de benzoyle que nous nous sommes adressés.

La préparation de l'hydroperoxyde de benzoyle et l'oxydation

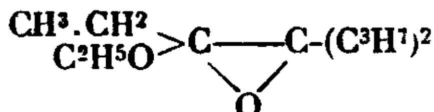
(1) Al. Mironesco, *Thèse de doctorat ès Sciences*, 1929, p. 42, Paris.

des éthers oxydes éthyléniques qu'on a eu sous la main, ont été effectuées suivant la méthode de Hilbert et Burt (2) et surtout d'après celle de Mlle Lévy et de M. Lagrave (3).

J'ai trouvé les résultats suivants :

Peroxyde	Vol. de la solution	Oxygène actif
20 gr.	260 cm^3	1gr,17
20 gr.	260 cm^3	1gr,15

Oxyde d'éthoxyéthyl-dipropyléthylène
propyl-4-éthoxy-3-époxy-3-4-heptane



Dans un ballon disposé à reflux on introduit : 240 cm^3 de solution chloroformique mettant en liberté 1gr,05 d'oxygène actif.

A l'aide d'une ampoule à brome, on laisse tomber dans le ballon, goutte à goutte, 12 gr. d'éthoxyéthyl-dipropyléthylène.

Pour achever la réaction, on a chauffé doucement 1 heure au bain-marie.

On distille le solvant ($CHCl^3$) et le résidu est constitué d'un mélange d'acide benzoïque avec l'oxyde d'éthoxyéthyldipropyléthylène. L'oxyde est séparé par l'extraction à l'éther à froid. Liquide incolore, qui distille à 120-121° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1902; CO^2, 0gr,4998; H^2O, 0gr,2088. — Trouvé : C 0/0, 71,66; H 0/0, 12,19. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$: C 0/0, 72; H 0/0, 12.

Hydrolyse de l'oxyde puis oxydation de la cétone alcool.

On fait bouillir l'oxyde d'éthoxyéthyl-dipropyléthylène avec l'acide sulfurique à 10 0/0. Finalement on obtient la cétone α-hydroxylée correspondante (CH^3-CH^2-CO-COH($C^3H^7)^2$, liquide mobile, qui distille à 102-104°/24 mm.

La cétone α-hydroxylée mentionnée ci-dessus par l'oxydation à MnO^4K à 5 0/0, nous a fourni de l'acide propionique, et un liquide incolore, à l'odeur de fruits, qui bout à 143°. C'est la dipropylcétone, identifiée par sa semicarbazone. (F. 133-134°).

N° 128. — Passage des halogénodiphénylènesulfones aux acides halogénodiphényle-2-sulfoniques ; par Ch. COURTOT et R. EVAIN.

(10.9.1931.)

Lorsque l'on soumet les dérivés dihalogénés para-para' du diphényle à l'action des agents de sulfonation (chlorhydrine sulfurique, acide sulfurique monohydraté, oléums de différentes concen-

(2) Hilbert et Burt, *Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2240.
(3) Mlle Lévy et Lagrave, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 (4), t. 37, . 1597.

trations), on obtient, comme l'ont montré MM. Courtot et Chang Chao Lin (1) exclusivement des dérivés sulfonés en méta de la liaison diphénylique; non pas que le groupe sulfonique entre uniquement dans cette position, mais du fait que ce groupe placé (en faible proportion du reste) en ortho de la liaison diphénylique, sous l'action du réactif sulfonant, agissant cette fois comme déshydratant, perd un groupement hydroxyle, avec un atome d'hydrogène de l'autre noyau, situé en ortho de la liaison diphénylique et conduit ainsi à la diphénylène-sulfone halogénée.

Pour accéder à ces dérivés sulfonés en ortho de la liaison diphénylique, le moyen le plus pratique consiste, chose curieuse, à cycliser d'abord la benzidine en benzidine sulfone, à lui appliquer la réaction de Sandmeyer, en ce qui concerne la substitution halogénée, puis ouvrir le cycle pentagonal par action des alcalis à température convenable, pour ne pas toucher aux substituants halogénés.

Dans ce travail, il nous a paru intéressant de préciser les conditions dans lesquelles s'effectuait la réaction de Sandmeyer sur la molécule de benzidine sulfone, fort peu étudiée, puisque, depuis le travail de Griess et Duisberg, nous sommes, sauf erreur, les seuls qui nous en soyons occupés (2), et de comparer les résultats obtenus avec ceux observés dans la série du sulfure de diphénylène (3), et dans la série du fluorène (4).

Par ailleurs, nous établissons nettement la formule de la benzidine sulfone, confirmant en cela les travaux de Griess et Duisberg (5), mais nous synthétisons aussi des sulfones halogénées, que nous avons comparées d'une part aux sulfones halogénées obtenues par MM. Courtot et Chang Chao Lin, et d'autre part, aux sulfones préparées par halogénation directe du diphénylène sulfure, et oxydation ultérieure.

Ces recherches présentent un autre intérêt : celui de décrire des composés jusqu'ici inaccessibles, et qui peuvent servir de base à l'étude de l'isomérie, spatiale et optique, dans la série du diphényle. Cette parenté ainsi établie entre dérivés substitués du diphényle, benzidine-sulfone et diphénylène-sulfone halogénées, fournit ainsi une confirmation des données théoriques qui nous guidaient dans cette étude, et nous permettra d'aborder le problème des formules de constitution avec une plus grande sécurité.

I. — *Passage de la benzidine-sulfone à la diphénylène-sulfone.*

Nous avons dissous 3^{gr},7 de benzidine-sulfone dans un mélange de 20 cm^3 ClH 10 0/0 et 50 cm^3 d'eau en chauffant, puis nous pré–

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 1047.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 527.
(3) *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1624. Voir aussi *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1667.
(4) Courtot et Vignati, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 58 et *Ann. chim.*, 1930, t. **13**, p. 5 à 146.
(5) Griess et Duisberg, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2465.

cipitons le chlorhydrate, sous une forme très ténue, par addition de 5 cm³ ClH concentré, et réfrigération simultanée.

Nous diazotons ensuite avec une solution de nitrite de sodium à 130 gr. au litre, en ajoutant, par petites portions, en agitant et refroidissant constamment, la quantité théorique, puis un petit excès. La diazotation est suivie au papier iodo-amidonné.

Nous versons ensuite le diazo rouge brun fortement coloré dans environ 500 cm³ d'*alcool absolu*. On observe dans ces conditions un dégagement d'azote, commençant même à froid. Nous portons au bain-marie pour terminer la décomposition, et faisons bouillir.

Lorsque la réduction est terminée, on verse le produit de réaction dans un grand excès d'eau. Il se forme immédiatement un volumineux précipité, couleur chair. Nous essorons, lavons à ClH dilué, pour éliminer la base qui aurait pu échapper à la diazotation, puis à l'eau.

Le produit est séché et pesé. Poids du produit brut obtenu $= 2^{gr},5$; rendement : 78 0/0.

Nous sublimons le produit brut et le faisons cristalliser ensuite dans le benzène. Nous obtenons de belles aiguilles parfaitement blanches, qui à l'essorage forment un feutrage. Le point de fusion est 232° (corr.),

Le point de fusion donné pour la diphényle-sulfone, jusqu'à présent, est 230° (6).

Nous avons obtenu la diphénylène-sulfone à un grand degré de pureté, nous l'avons comparée à celle préparée par MM. Courtot et Chang Chao Lin par la même voie, et à celle préparée par MM. Courtot et Chaix (expériences inédites), provenant de l'oxydation par l'eau oxygénée du sulfure de diphénylène. Cette dernière fond aussi à 232°, et se présente sous forme de fines aiguilles blanches, absolument identiques à celles que nous avons préparées. L'épreuve du mélange n'a donné aucun abaissement du point de fusion.

Griess et Duisberg décrivent l'ablation des groupes aminogènes de la benzidine-sulfone et leur remplacement par des atomes d'hydrogène: mais en outre qu'ils obtiennent un produit ne fondant qu'à 228°, ils n'en donnent aucune analyse.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1780$; CO^2, $0^{gr},4356$; H^2O, $0^{gr},0650$. — Trouvé : C 0/0, 66,74 ; H 0/0, 4,05. Calculé pour $C^{12}H^8O^2S$: C 0/0, 66,66 ; H 0/0, 3,7.

II. — *Préparation des dichloro- et dibromo-diphénylène-sulfones à partir de la benzidine-sulfone.*

On peut, avec succès, éliminer les groupements aminogènes de la benzidine sulfone, et les remplacer par des atomes d'halogène par tétrazotation et décomposition du tétrazo en milieu approprié.

Il convient de partir de benzidine-sulfone convenablement purifiée, et de surveiller avec soin la tétrazotation. Malgré tout, la réaction normale est accompagnée de réactions secondaires, qui rendent pénible la purification des produits de réaction, souillés

(6) Graebe, *Lieb. Ann.*, 1874, t. 174, p. 185.

notamment d'impuretés colorées, leur communiquant une teinte jaune-kaki plus ou moins foncée, impuretés qu'il n'est pas possible d'éliminer par des cristallisations fractionnées, bien que pratiquées dans divers solvants (toluène et acide acétique en particulier) et même après ébullition prolongée avec du noir animal ou végétal.

Nous avons alors employé la sublimation (7), qui nous a donné, dans cette série, d'excellents résultats.

Dans ces conditions, le produit de réaction brut, mais lavé et séché, d'une teinte jaune plus ou moins foncée, peut être soumis directement à la sublimation, sans cristallisation préalable, et on obtient alors la substance cherchée, sous forme de flocons très légers, d'un blanc immaculé, constitués par des cristaux microscopiques, mais que nous avons pu observer à l'œil nu dans une expérience de sublimation poussée un peu rapidement, dans laquelle des vapeurs sortaient de l'orifice de l'appareil à sublimer. Sur le trajet d'un rayon de soleil, nous avons observé latéralement un scintillement provenant d'une infinité de petites facettes cristallines, mobiles, réfléchissantes.

A. — *Dichloro-diphénylène-sulfone.*

10 gr. de benzidine-sulfone sont dissous à chaud dans 60 cm^3 ClH 10 0/0 + 50 cm^3 d'eau, puis on précipite le chlorhydrate par addition de 20 cm^3 ClH concentré, et refroidissement simultané par de la glace.

On obtient ainsi une bouillie grise ; on pousse le refroidissement jusqu'à une température inférieure à 5°, puis on tétrazote avec la quantité théorique de nitrite de sodium, et on en ajoute un petit excès, en agitant constamment et refroidissant. Il convient d'ajouter le nitrite goutte à goutte, et de s'assurer, en fin d'opération, de la réaction positive au papier iodo-amidonné.

Ayant préalablement introduit dans un ballon de 5 litres à col large une solution de 5 gr. de Cl^2Cu^2 en pâte fraîchement préparée, dans environ 500 cm^3 de ClH concentré, on y verse rapidement le tétrazo, qui se présente sous forme d'un liquide trouble, intensément coloré en brun rouge.

On observe instantanément la formation de mousses énormes ; on agite, et chauffe ensuite au bain-marie bouillant pendant environ une demi-heure, pour terminer la réaction s'il y a lieu : puis on décante la partie liquide, et on introduit de l'eau dans le ballon, qu'on agite ensuite vigoureusement pour pouvoir en faire sortir les mousses. On essore, lave à l'ammoniaque, pour éliminer le Cl^2Cu^2, à l'eau, et enfin on sèche à l'étuve.

Poids de produit brut obtenu : 10 gr.

Rendement de l'opération = 85 0/0.

(7) A titre d'indication, l'appareil de sublimation était constitué d'une assiette en porcelaine assez épaisse, percée en son centre d'un trou permettant d'y placer un creuset, et recouverte d'une capsule de porcelaine, sur laquelle on faisait couler un lent courant d'eau. La matière chauffée dans le creuset se sublimait, et venait se déposer en neige particulièrement blanche sur l'assiette, autour du creuset.

Pour obtenir le produit pur, on sublime ensuite, comme il a été indiqué, le produit brut, d'un jaune brun ; on obtient ainsi des flocons d'un blanc magnifique, qu'il est facile de faire cristalliser dans le benzène, sous forme de fines aiguilles macrocristallines. (On peut aussi utiliser l'acide acétique).

Point de fusion : 295-296° (corr.).

Analyse. — I. *Dosage carbone et hydrogène*. — Subst., $0^{gr},1850$. — CO^2 $0^{gr},3440$; H^2O, $0^{gr},0396$. — Trouvé : C 0/0, 50,7; H 0/0, 2,26. — Calculé pour $C^{12}H^6O^2Cl^2S$: C 0/0, 50,52 ; H 0/0, 2,1.

II. *Dosage du chlore*. — Subst., $0^{gr},1437$; ClAg, $0^{gr},143$. — Trouvé : Cl 0/0, 24,51. — Calculé pour $C^{12}H^6O^2Cl^2S$: Cl 0/0, 24,9.

III. *Dosage du soufre*. — Subst., $0^{gr},1838$; SO^4Ba, $0^{gr},1533$. — Trouvé S 0/0, 11,45. — Calculé pour $C^{12}H^6O^2Cl^2S$: S 0/0, 11,22.

B. — *Dibromo-diphénylène-sulfone*.

On dissout à chaud 10 gr. de benzidine-sulfone dans 15 cm³ BrH 48 0/0 + environ 75 cm³ d'eau, et on précipite le bromhydrate par addition de 20 cm³ BrH 48 0/0, et refroidissement simultané.

On fait ensuite la tétrazotation comme dans le cas précédent, en observant les mêmes précautions.

Le diazo est versé dans un ballon de 5 litres, contenant environ 350 cm³ BrH 48 0/0 et quelques grammes de Br^2Cu^2 (cette solution présente une jolie coloration lie de vin). Il se produit immédiatement des mousses dues à la décomposition du diazo. On agite, puis on chauffe ensuite environ une demi-heure au bain-marie pour compléter la décomposition dans le cas où celle-ci n'aurai pas été totale à froid. On traite ensuite comme précédemment.

Quantité de produit brut obtenu = 13 gr.

Rendement de l'opération = 85 0/0.

Nous pratiquons ensuite la sublimation qui nous permet d'obtenir, en procédant avec précaution, un produit parfaitement blanc. Nous avons fait cristalliser ensuite cette dibromodiphénylène-sulfone dans l'acide acétique, et avons finalement obtenu de fines aiguilles cristallines, dont le point de fusion (corr.) est de 312-313°.

Nous avons comparé notre produit avec la dibromo-diphénylène-sulfone obtenue par MM. Courtot et Chang Chao Lin (8) par sulfonation directe du 4-4'-dibromo diphényle.

Ces auteurs indiquent, comme point de fusion, 315°.

Nous n'avons pu élever le point de fusion de notre sulfone au delà de 313°.

Mais nous avons fait un mélange intime des deux produits, et avons constaté que le point de fusion du mélange ne s'était pas abaissé, puisqu'il est de 313-314°.

On peut donc conclure à l'identité des deux produits.

Analyse. — I. *Dosage carbone et hydrogène*. — Subst., $0^{gr},2084$; CO^2 $0^{gr},2935$; H^2O. $0^{gr},0353$. — Trouvé : C 0/0, 38,41 ; H 0/0, 1,88. — Calculé pour $C^{12}H^6O^2Br^2S$: C 0/0, 38,5; H 0/0, 1,6.

(8) *Loc. cit.*

II. *Dosage du brome.* — Subst., 0gr,0599; BrAg, 0gr,0602. — Trouvé : Br 0/0, 42,77. — Calculé pour $C^{12}H^{6}O^{2}Br^{2}S$: Br 0/0, 42,78.

III. *Dosage du soufre.* — Subst., 0gr,2274 ; $SO^{4}Ba$, 0gr,1447. — Trouvé : S 0/0, 8,53. — Calculé pour $C^{12}H^{6}O^{2}Br^{2}S$: S 0/0, 8,55.

Ouverture des dichloro- et dibromo-diphénylène-sulfones. — L'ouverture du cycle médian de certaines molécules telles que le fluorène, phénanthrène, sulfure de diphénylène, donne naissance à des dérivés diphényliques, d'où l'intérêt croissant des dérivés du diphényle, qui servent ainsi de points de repère pour l'établissement de la constitution de ces molécules et de leurs dérivés (9).

En particulier Weissgerber et Kruber (10) ont obtenu le 2-hydroxydiphényle par fusion alcaline de la diphénylènesulfone, et cette méthode à permis à ces chimistes d'établir la constitution de la diphénylènesulfone, corps connu depuis longtemps par les belles recherches de Graebe (11), mais de constitution jusqu'alors incertaine.

Il est possible, en prenant de grandes précautions, d'obtenir dans cette fusion alcaline le terme intermédiaire, l'acide diphényle-2-sulfonique. Et, à partir des dihalogénodiphénylèuesulfones des acides dihalogénodiphényle-2-sulfoniques.

Nous avons réalisé l'ouverture des dichloro- et dibromo-dlpbénylènesulfones, par l'action de la soude caustique, à une température d'environ 200°.

La soude caustique en poudre et la dihalogénosulfone (dans un rapport pondéral de 4 à 1) sont intimement mélangées et empâtées avec quelques cm³ d'eau. Puis on porte à la température convenable (190-200° pour la dichlorosulfone ; 200-210° pour la dibromosulfone), en agitant constamment. On opère dans un creuset de nickel, chauffé par un bain d'alliage fusible.

Peu à peu la masse jaunit et brunit. A un moment donné, elle se sépare eu deux phases plus ou moins distinctes : une partie fluide, transparente (soude) et une partie brune, gommeuse, qui constitue le produit cherché.

On verse sur une plaque en porcelaine. Lorsque c'est possible, on sépare les grumeaux de produit brun, de la soude, et on les dissout dans l'eau. Sinon, on fait passer le tout dans un bécher, acidifie par ClH concentré avec précaution, et en refroidissant avec de la glace. Généralement le sulfonate se rassemble alors à la surface, sous forme d'une masse gommeuse grisâtre. On le fait passer dans un bécher, ajoute quelques cm³ de soude 1/10, et de l'eau en quantité suffisante pour le dissoudre.

On filtre sur essoreuse le liquide chaud pour séparer la sulfone non attaquée, et on refroidit lentement le filtrat. On observe alors la cristallisation du sulfonate en belles aiguilles quelquefois légèrement jaunâtres, mais qu'il suffit de faire recristalliser dans l'eau pour les obtenir parfaitement blanches.

(9) Voir Ch. Courtot et Chang Chao Lin, *loc. cit.*
(10) *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1566.
(11) Graebe, *Ann.*, 1874, t. **174**, p. 185.

Voici, par exemple, le bilan de quelques opérations.

A. — *Fusion alcaline de la dichloro-diphénylène-sulfone.*

1. Matière première : 2 gr. sulfone blanche sublimée + 8 gr. NaOH.
Quantité de sulfonate obtenu : 1gr,35.
Quantité de sulfone inattaquée : inappréciable.
Sulfonate résineux incristallisable : quelques décigrammes.

2. Matière première : dichloro-sulfone : 2 gr. + 8 gr. NaOH.
Sulfonate cristallisé pur : 1gr,4.
Dichloro-sulfone inattaquée : 0gr,3.
Sulfonate brun incristallisable : 0gr,3.

B. — *Fusion alcaline de la dibromo-diphénylène-sulfone.*

1. Matière première : dibromo-sulfone : 2gr,5 + 10 gr. NaOH.
Sulfonate cristallisé pur : 1gr,84.
Sulfone inattaquée : quantité inappréciable.

2. Matière première ; dibromo-sulfone : 2gr,5 + 10 gr. NaOH.
Sulfonate cristallisé pur : 1gr,4.
Sulfone inattaquée : 0gr,8.

Comme on l'observe, les rendements ne sont pas constants ; il y a lieu de suivre attentivement la fusion alcaline, de ne pas dépasser les températures indiquées, et d'observer constamment l'aspect de la masse en fusion.

Dichloro et dibromo-diphényle-sulfonates. — Ces sels cristallisent facilement de l'eau chaude, dans laquelle ils sont très solubles, et d'où ils précipitent par refroidissement, en belles aiguilles blanches. Ils renferment chacun une molécule d'eau de cristallisation. Nous avons en effet prélevé 2gr,2 de chacun de ces sels, préalablement soumis à la dessiccation sous vide sulfurique pendant 12 heures, et les avons portés à 120°, en étuve, jusqu'à poids constant.

Dans ces conditions :

0gr,2 dichloro-sulfonate perdent 0,0108 d'eau.
0gr,2 dibromo-sulfonate perdent 0,0087 d'eau.
Ces chiffres correspondent bien à 1 molécule d'eau pour 1 molécule de sulfonate.

Dosage du sodium. 1. Dichloro-sulfonate. — Subst. 0gr,1664; SO^4Na^2 0gr,0356. — Trouvé : Na 0/0,6,93. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3Cl^2NaS$: Na0/0,7,07,

2. Dibromo-sulfonate. — Subst., 0gr,1242; SO^4Na^2. 0gr,0208. — Trouvé N 0/0, 5,43. — Calculé pour $C^{12}H^7O^3Br^2SNa$: Na 0/0, 5,55.

Dérivés caractéristiques. — Nous avons caractérisé ces acides sulfoniques par leurs sulfochlorures et leurs sulfamides.

Les sulfochlorures s'obtiennent très facilement en faisant réagir le sulfonate et un excès de pentachlorure de phosphore, les deux substances étant finement pulvérisées. On chauffe à 130–140° environ une heure. Ensuite on hydrolyse sur de la glace, et on fait cris-

talliser le sulfochlorure, qui se présente d'abord sous forme d'une huile, ne se prenant en masse qu'au bout de cinq à dix minutes.

L'acide acétique nous a donné de bons résultats pour la cristallisations des sulfochlorures.

Les rendements sont à peu près quantitatifs.

Analyse. — A. Dichloro-diphényle-sulfochlorure.

I. *Dosage carbone et hydrogène.* — Subst., 0gr,1552; CO^2, 0gr,2525; H^2O, 0gr,0332. — Trouvé : C 0/0, 44,4; H 0/0, 2,39. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2Cl^3S$: C 0/0, 44,78; H 0/0, 2,18.

II. *Dosage de soufre et de chlore.* — Subst., 0gr,1325; ClAg, 0gr,175[illegible]; SO^4Ba, 0gr,0968. — Trouvé : Cl 0/0, 32,75; S 0/0 10,03. Calculé pour $C^{12}H^7O^2Cl^3S$: Cl 0/0, 33,12; S 0/0, 9,95.

B. Dibromo-sulfochlorure.

I. *Dosage carbone et hydrogène.* — Subst., 0gr,2039; CO^2, 0gr,2624; H^2O, 0gr,0360. — Trouvé : C 0/0, 35,10; H 0/0, 1,98. — Calcule pour $C^{12}H^7O^2ClBr^2S$: C 0/0, 35,07; H 0/0, 1,71.

II. *Dosage du soufre et des halogènes.* — Subst., 0gr,1060; SO^4Ba, 0gr,0630. — Trouvé : S 0/0, 8,1; BrAg + ClAg, 0,1363. — Calculé pour $C^{12}H^7O^2ClBr^2S$: S 0/0, 7,81; BrAg + ClAg, 0,1343.

Les deux sulfochlorures sont facilement solubles dans l'acide acétique d'où ils cristallisent en belles tablettes losangées.

Point de fusion : dichloro-diphénylesulfochlorure : 75°.

Point de fusion (corr.) : dibromo-diphénylesulfochlorure : 12[illegible]°.

Sulfamides. Les sulfamides s'obtiennent commodément par action de l'ammoniaque en tube scellé, à 150-160°, sur les sulfochlorures.

Nous avons obtenu ainsi la dicbloro-diphénylesulfamide, que nous avons fait cristalliser du benzène, en belles aiguilles parfaitement blanches, et fondant à 155°.

La dibromosulfamide est également cristallisable du benzène en petits cristaux blancs, fondant à 188°.

Dosage d'azote. 1. Dichloro-sulfamide. — Subst., 0gr,2001 ; N, 8cm3,4 à 23° sous 740 mm. (Temp. barom. = 20°). — Calculé pour $C^{12}H^9O^2NCl^2S$: N 0/0, 4,63. — Trouvé : N 0/0, 4,57.

2. Dibromo-sulfamide. — Subst., 0gr,1876; N, 6cm3,3 à 21°, sous 747 mm. (Temp. barom. = 20°). — Calculé pour $C^{12}H^9O^2NBr^2S$: N 0/0, 3,58. — Trouvé : N 0/0, 3,71.

Pour compléter ce travail, nous nous proposons par la suite de préparer, à partir de la benzidine-sulfone, les monohalogéno-diphénylène-sulfones, et de déterminer si, par ouverture du cycle pentagonal, le groupement sulfonique bascule du côté du noyau portant l'halogène, ou bien si, au contraire, il se fixe dans le noyau non substitué.

SUR LES NOUVEAUX APPAREILS ÉBULLIOSCOPIQUES ET LEURS APPLICATIONS*

Par M. W. SWIETOSLAWSKI,

Développement de l'ébullioscopie.

Le savant américain M. Cottrell (1) a le premier introduit en 1919 une nouvelle méthode de mesure de la température d'ébullition des solutions. Le principe de cette méthode consiste en ceci, qu'au lieu de placer le thermomètre dans le liquide bouillant comme dans l'ébullioscope du type Beckmann, M. Cottrell a proposé de le placer dans la vapeur et de l'arroser continuellement par le liquide bouillant. Ce principe ressemble à celui sur lequel est basée la méthode qu'on emploie d'ordinaire pour mesurer la température de distillation des liquides. En effet nous mesurons alors la température qui correspond à l'état d'équilibre qui s'établit entre la vapeur et une très mince couche du liquide condensé sur le réservoir du thermomètre.

La *figure 1* représente le schéma du dispositif de M. Cottrell. Le tube élargi en bas en forme d'entonnoir joue le rôle de pompe automatique. Pendant l'ébullition la vapeur qui pénètre dans le tube entraîne le liquide bouillant, et le fait monter. En haut le liquide passe sur une plaque et en s'écoulant, arrose le thermomètre. Comme le dispositif de M. Cottrell est incommode, il fut modifié ensuite par MM. Washburn et Read (2) qui lui ont donné une forme plus convenable, mais encore assez compliquée. Dans cette construction la petite pompe de M. Cottrell est gardée, mais elle est terminée par une bifurcation.

En 1925 (3) j'ai construit un nouvel appareil ébullioscopique, basé sur le même principe que celui de M. Cottrell. Après avoir démontré, qu'à l'aide de cet appareil on peut obtenir des résultats très précis, j'ai commencé à appliquer la méthode ébullioscopique à

* Conférence faite le 25 avril 1931 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

(1) F. G. COTTRELL, *J. Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 721.

(2) E. W. WASHBURN et J. W. READ, *J. Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 729.

(3) W. SWIETOSLAWSKI et W. ROMER, *Bull. Inter. Acad. Sc. Polonaise* (A), 1924, p. 59; W. SWIETOSLAWSKI, *Bull. Soc. chim. France* (4), 1927, t. **71**, p. 717; *Zeit. phys., Chem.*, 1927, t. **130**, p. 286; *Journ. chem. Education*, 1928, t. **5**, p. 449.

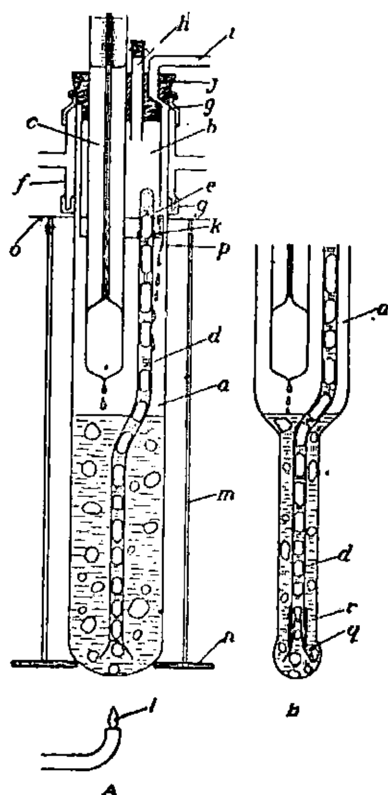


Fig. 1.

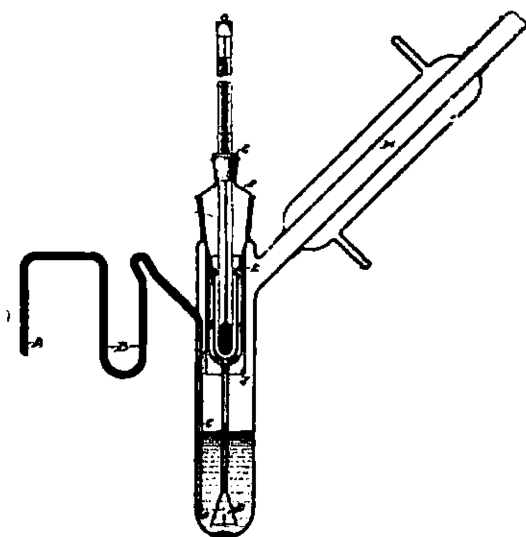


Fig. 2.

la solution d'un nombre considérable de problèmes physico-chimiques (4). Les applications de l'appareil ébullioscopique étant devenues de plus en plus nombreuses, il a fallu procéder à de nouveaux perfectionnements de la construction. A présent nous employons plusieurs types d'appareils ébullioscopiques, ayant chacun une destination particulière.

Avant de décrire la construction de ces appareils, il faut remarquer que toutes les recherches ébullioscopiques et tonométriques exigent une détermination exacte de la pression atmosphérique, ainsi que de celle qui s'exerce dans les appareils mêmes. Une série prolongée d'expériences nous a convaincu que le plus souvent l'emploi d'un baromètre à mercure ne permet pas une détermination suffisamment exacte de la pression. M. Cottrell a déjà indiqué la nécessité de se servir de deux ébullioscopes, dont l'un est rempli de la solution examinée, l'autre du dissolvant pur. Non seulement nous confirmons entièrement l'observation faite par M. Cottrell, mais nous sommes à présent d'avis que la température d'ébullition du liquide étudié doit être déterminée par une comparaison avec

(4) W. Swietoslawski, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 256; *ibid.*, 1929, t. **188**, p. 322; W. Swietoslawski, S. Blaszkowska et E. Jozefowicz, *Bull. Intern. Acad. Sc. Polonaise* (A), 1929), p. 149; W. Swietoslawski, *Bull. Intern. Acad. Sc. Polonaise* (A), 1929, p. 434. Cette dernière publication, publiée en français contient la description des différentes applications des appareils ébullioscopiques construits par moi. Depuis cette époque, la construction des ébullioscopes a été considérablement perfectionnée.

la température d'ébullition d'un autre liquide choisi comme étalon et bouillant sous la même pression. Ce fait nous a amenés à la construction de deux types d'appareils devant servir à des mesures comparatives : ébullioscopes simples et différentiels. Nous donnons ci-dessous la description des modèles que nous considérons comme les meilleurs.

Ebullioscope simple.

L'ébullioscope simple est représenté sur la *figure 3*. Le principe de son fonctionnement est le même que celui de l'appareil de M. Cottrell. Le liquide remplissant le récipient A est porté à ébullition. La vapeur produite dans ce récipient refoule partiellement le liquide, le fait monter dans le tube I vers un rétrécissement C et le projette sur l'éprouvette placée dans le large tube B. Cette éprouvette contient du mercure dans lequel plonge le réservoir d'un thermomètre de Roberteau ou de Beckmann. La longueur de l'éprouvette B doit être telle que la cuvette du thermomètre puisse être plongée jusqu'à l'extrémité de la tige. On peut se procurer un thermomètre de Beckmann, dont la partie inférieure en deçà de la tige n'a que 3 1/2 à 4 cm. Les thermomètres de Roberteau ont une construction peu adaptée aux mesures ébullioscopiques. On devrait supprimer l'élargissement (le grain) se trouvant entre la cuvette et

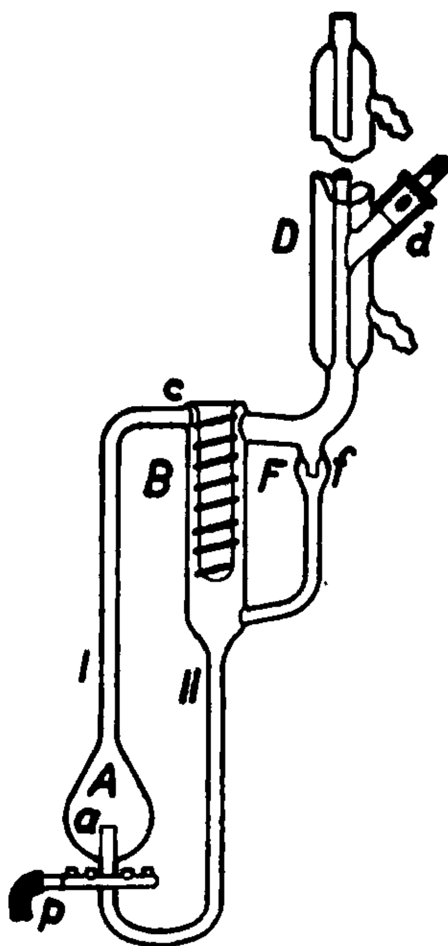


Fig. 3.

la tige du thermomètre; d'autre part il serait mieux d'élargir le diamètre de la cuvette en la faisant en même temps plus courte (3-5 cm. environ). Pour les thermomètres électriques à résistance il est nécessaire de se servir de l'ébullioscope possédant une éprouvette assez longue (environ 10 cm.). Une spirale en verre permettant au liquide de s'écouler uniformément le long de sa surface est soudée à l'extérieur de l'éprouvette.

Le tube latéral F qui relie le réfrigérant avec le conduit II permet d'éviter le danger d'un refroidissement de l'espace B, car le liquide s'écoule par F dans le tube II, puis revient dans le récipient A. Un petit tube *f* se trouve dans un élargissement du tube F. Comme le liquide, après avoir passé par le tube *f*, s'écoule dans cet endroit goutte à goutte — (le tube *f* a été introduit par M. Salcewicz et avait pour but de garantir la saturation de la vapeur se dirigeant de l'espace B (*fig*. 4) vers H, j'ai ultérieurement adapté le même dispositif comme compte-gouttes) — il devient possible de déterminer la quantité du dissolvant évaporé dans l'ébullioscope pendant un intervalle de temps défini. La détermination de la quantité de vapeur formée par minute dans l'ébullioscope étant devenue possible, on a le moyen de reproduire chaque fois l'expérience rigoureusement dans les mêmes conditions. L'importance de ce dispositif est évidente : la quantité du liquide évaporé a une influence déterminée sur la concentration de la solution examinée, puisque la quantité de dissolvant pur contenue dans la solution qui se trouve dans le récipient A varie avec l'intensité de l'évaporation.

Nous n'employons actuellement les ébullioscopes simples que remplis d'eau ou d'un liquide servant d'étalon. Ils servent de baromètres ébullioscopiques et nous donnent à chaque instant la température de comparaison. Ils rendent de même de bons services lorsqu'il s'agit de mesures ébullioscopiques ordinaires.

Ebullioscopes différentiels.

L'ébullioscope différentiel est un appareil (5) qui convient mieux à l'exécution de mesures directes et comparatives. La construction la plus récente de cet appareil est représentée sur la *figure 4*. Nous y voyons deux éprouvettes soudées aux extrémités de deux tubes B et H. L'éprouvette B joue le même rôle que celui de l'éprouvette dont nous avons parlé en décrivant l'ébullioscope simple. La température déterminée au moyen d'un thermomètre plongé dans cette éprouvette est la température d'ébullition du liquide. L'éprouvette H est placée dans un espace par lequel passe la vapeur; celle-ci, qui se dirige vers le réfrigérant, se condense partiellement dans l'espace H et porte l'éprouvette à sa température de condensation. Si on examine une solution d'une substance non volatile, on voit que la température de condensation de la vapeur est égale à la température d'ébullition du dissolvant pur. De cette manière

(5) La première description de l'ébullioscope différentiel a été publiée en 1927 (*Zeit. phys. Chem.*, t. 130, p. 286).

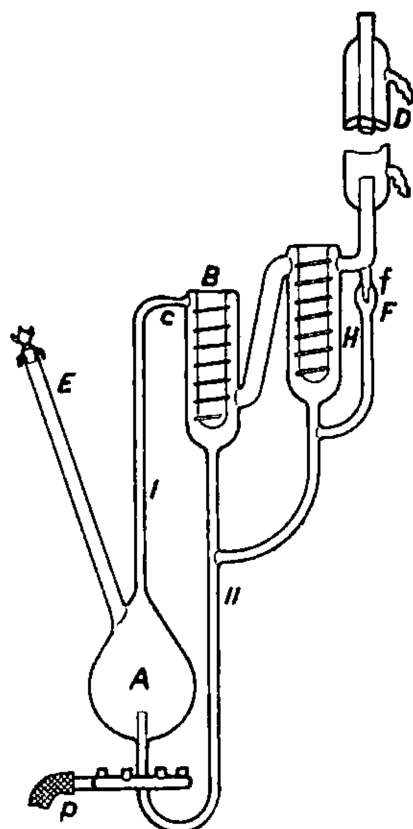


Fig. 4.

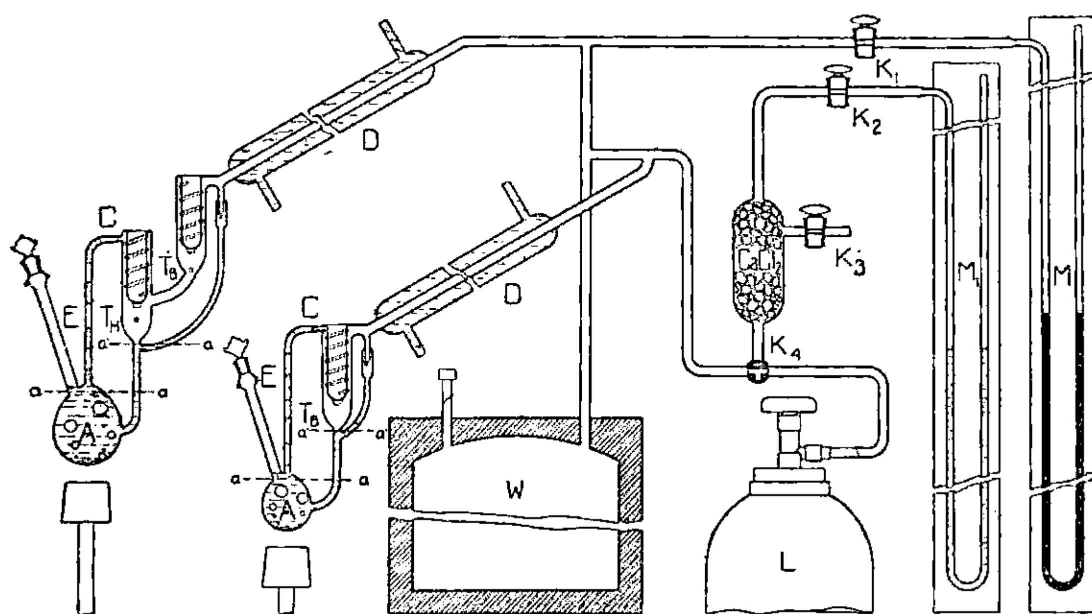


Fig. 5.

l'ébullioscope différentiel permet de déterminer immédiatement l'accroissement de la température d'ébullition sous la pression atmosphérique ou sous toute autre quelconque qui s'établit dans un espace relié à l'ébullioscope.

Si l'on veut adapter l'ébullioscope simple ou différentiel à des recherches tonométriques, on réunit le tube D du réfrigérant à un réservoir (*fig.* 5) ayant une capacité de 3 à 5 litres et à un mano-

mètre différentiel; on ajoute encore un autre appareil ébullioscopique rempli d'eau ou d'une autre substance choisie comme étalon. Sur la figure on voit deux manomètres différentiels : l'un, rempli d'une substance légère, permet de produire de petites variations de la pression, l'autre sert à établir dans l'appareil des surpressions pouvant atteindre 2000 mm. de mercure.

Mécanisme de l'ébullition.

Nous avons décrit la construction de deux appareils ébullioscopiques ; leur fonctionnement est basée sur le même principe. Il faut répondre à la question : quel est le mécanisme de ce fonctionnement? On sait qu'un liquide qui bout dans un vase quelconque est toujours surchauffé. On peut diminuer cette surchauffe en activant la surface du fond du vase. Nous employons à cet effet l'une des deux méthodes suivantes : l'une imaginée, par M. Daniewski, consiste à humecter le fond du vase avec une solution diluée de silicate de sodium; on évapore l'eau et on chauffe le résidu jusqu'au rouge naissant, puis après refroidissement on verse de l'acide chlorhydrique qu'on fait bouillir pendant un certain temps. Après avoir chassé l'acide on remplit le récipient plusieurs fois d'eau distillée en la faisant bouillir chaque fois.

L'autre méthode que j'ai proposée consiste à souder au fond du récipient A une petite masse de fine poudre de verre. Ce verre doit être de la même espèce que celui qui a servi à faire l'ébullioscope lui-même. La surface activée facilite la production de la vapeur, mais elle ne supprime pas entièrement la surchauffe. Ainsi le liquide qui passe par le rétrécissement c est un peu surchauffé. La valeur de cette surchauffe peut atteindre 30-50 millièmes de degrés. Les expériences ont montré que cette surchauffe disparaît au moment auquel le liquide est projeté sur l'éprouvette. A ce moment la chaleur $c.\Delta t$, transportée par le liquide surchauffé jusqu'à la température $t + \Delta t$, où t désigne la température d'ébullition, sert à évaporer la quantité : $\frac{c\Delta t}{l} = a$ du dissolvant, l étant la chaleur de vaporisation d'un gramme du dissolvant. Cette quantité est très petite. Lorsqu'il s'agit de solutions aqueuses elle ne dépasse pas un dixième de milligramme par gramme de solution. Les expériences ont montré que ni les variations de chauffage ni celles du degré de surchauffe ne produisent de variation du point d'ébullition observable au moyen du thermomètre, sauf lorsque l'intensité de la chauffe cause une irrégularité du fonctionnement de l'appareil et une augmentation exagérée du nombre de gouttes qui s'écoulent par le compte-gouttes.

Espace nuisible.

Une série d'expériences a été exécutée pour étudier l'influence de l'espace nuisible de l'appareil (6). M. Salcewicz et moi avons donné

(6) W. Swietoslawski, *Bull. Intern. Acad. Sc. Polonaise* (A), 1929, p. 434.

les indications nécessaires pour introduire les corrections indispensables afin de déterminer la température d'ébullition exacte de la solution examinée. En outre un dispositif spécial permettant de déterminer immédiatement la correction pour l'espace nuisible a été introduit. La *figure 6* montre qu'un robinet K est ajouté à un

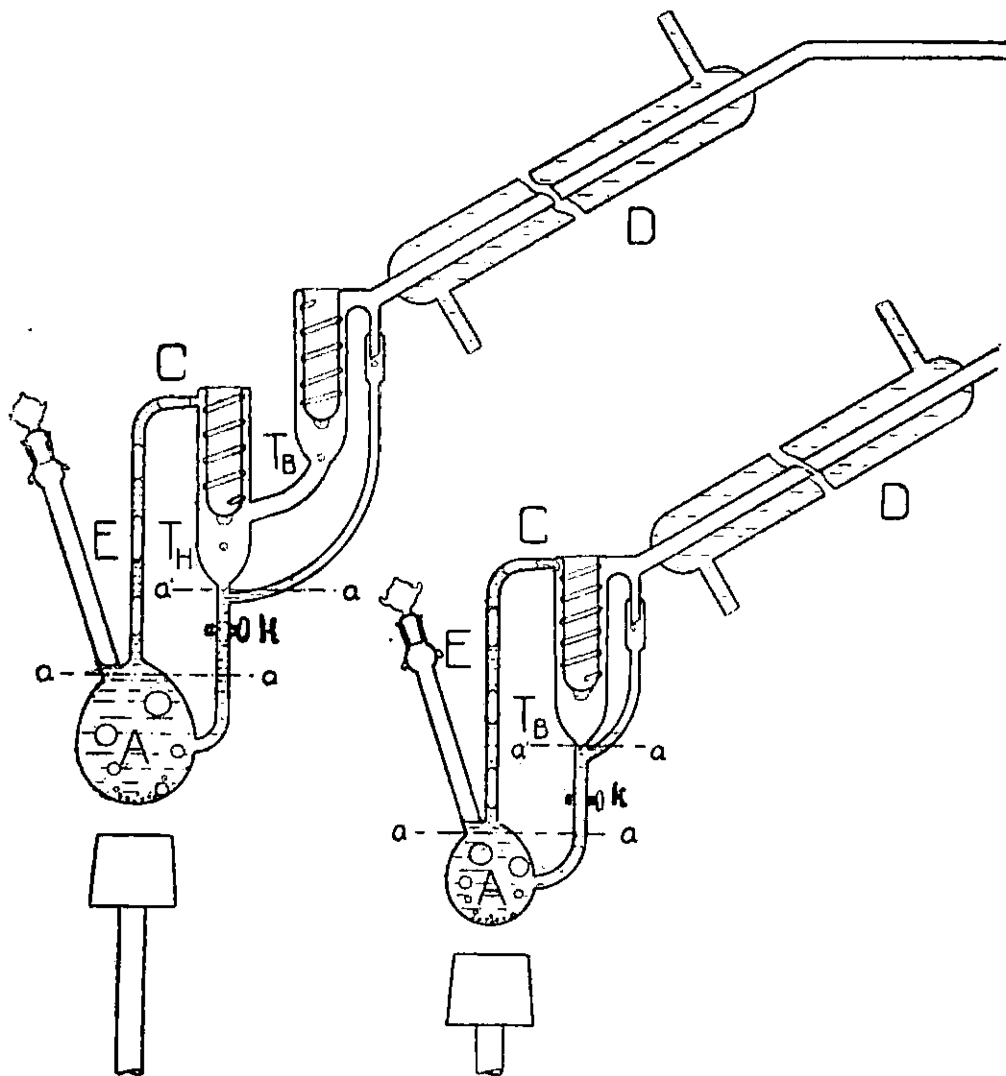


Fig. 6.

ébullioscope simple ou différentiel. Ceci permet de déterminer la correction cherchée. En effet il est clair qu'une solution plus diluée se ramasse dans la partie de l'ébullioscope qui communique immédiatement avec le réfrigérant et le compte-gouttes. Quand un régime d'équilibre est établi dans l'appareil, la solution qui bout dans le récipient A est plus concentrée et cette concentration reste constante pendant le fonctionnement de l'appareil. Cet état d'équilibre étant atteint, nous retirons rapidement le brûleur à gaz et nous fermons le robinet, en séparant le liquide contenu dans le récipient A du reste du mélange. Il est évident que dans le tube II, dans le refrigérant, et dans les autres parties de l'appareil séparées de l'espace A, le mélange sera plus riche en composant volatil, que celui qui se trouve en A.

Si maintenant nous éliminons le liquide contenu dans l'espace A, en le remplaçant par une nouvelle portion du mélange étudié et si, après avoir de nouveau mis en communication les deux parties de l'ébullioscope, nous portons son contenu à l'ébullition en observant les mêmes conditions de chauffage, nous arrivons à des conditions dans lesquelles la température d'ébullition ne dépendra point de l'espace nuisible.

En effet, pendant l'ébullition du liquide qui se trouve dans le récipient A, les composants les plus volatils du mélange s'évaporent comme au début de l'expérience. Pourtant, les composants volatils qui avaient été contenus auparavant dans l'espace nuisible, sont revenus du tube II du récipient et du compte-gouttes et, de cette manière, la composition du liquide dans le récipient A reste invariable et l'influence de l'espace nuisible est supprimée. On peut démontrer que notre raisonnement est juste. En effet, nous pouvons répéter la même opération de séparation d'une des parties de l'appareil d'avec une autre à l'aide du robinet et, après avoir changé une ou deux fois le liquide dans le recipient A, nous pouvons constater que ce changement n'exerce aucune influence sur la température d'ébullition lue sur le thermomètre.

Applications.

Les appareils que nous venons de décrire ont trouvé des applications assez nombreuses. Nous nous bornerons seulement à les énumérer brièvement. Avant tout nous appliquons les appareils en question : 1° à des mesures ébullioscopiques ordinaires ; 2° à des mesures tonométriques : 3° pour déterminer de petites variations de la pression atmosphérique ou d'une autre pression quelconque qui s'exerce dans l'espace étudié; 4° pour déterminer la valeur du degré d'un thermomètre du Beckmann ou de celui de Robcrteau, ainsi que pour comparer les échelles de deux thermomètres à des températures élevées.

MM. Zmaczynski et Bonhoure (7) ont appliqué au « Bureau International des Poids et Mesures » la même méthode pour examiner la variation de la température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression. La *figure 7* montre le dispositif dont ils ont fait usage. Ils ont employé deux ébullioscopes simples réunis à un manomètre différentiel et à un récipient de grande capacité pour régler la pression. Deux thermomètres électriques à résistance, comparés avec les thermomètres étalons, ont servi à mesurer la température. MM. Zmaczynski et Bonhoure ont montré que les différences entre les indications des deux thermomètres ne dépassaient pas 0,001–0,002° de degré.

Le même dispositif a servi à M. Zmaczynski pour déterminer la variation de la température d'ébullition de huit substances étalons en fonction de la température d'ébullition de l'eau, bouillant sous la même pression :

$$t_{\text{subst.}} = f(t_{H_2O})$$

(7) A. Zmaczynski et Bonhoure, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 1069; *Journ. de Phys.*, 1930, t. 1, p. 285.

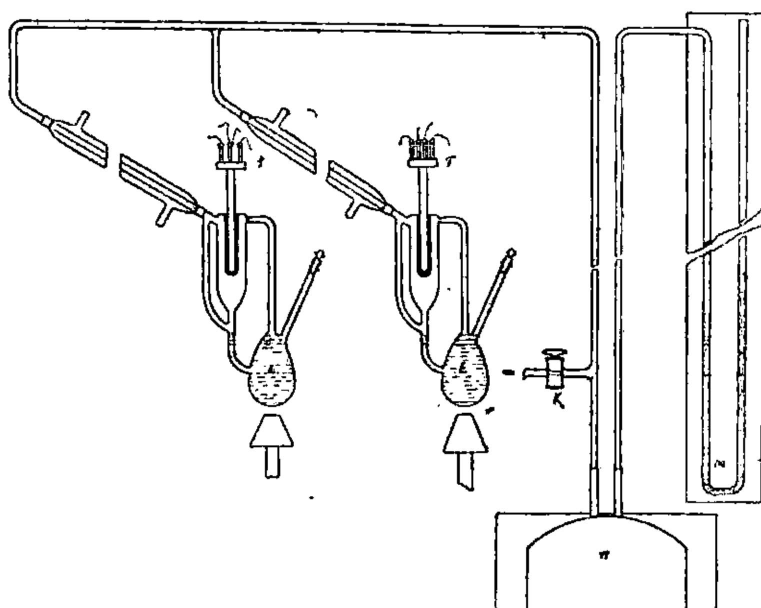


Fig. 7.

Ces mesures ont été exécutées par M. Zmaczynski au « Bureau International des Etalons physico-chimiques » à Bruxelles (8). Le tableau I contient les résultats des mesures de M. Zmaczynski obtenus pour huit étalons du dit Bureau. Les nombres se trouvant sur une même ligne horizontale du tableau correspondent aux températures d'ébullition sous la même pression des diverses substances étudiées. En prenant l'eau comme substance étalon on y trouve la dite fonction :

$$t_{\text{subst.}} = f\,(t_{H^2O})$$

Les pressions citées dans la dernière colonne sont calculées d'après les « Wärmetabellen », où figure l'équation qui relie les variations de la température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression. Les valeurs de p sont justes dans la mesure où cette équation est exacte.

TABLEAU I.

H^2O	C^2H^5Br	CS^2	CH^3COCH^3	$CHCl^3$	C^6H^6	$C^6H^5CH^3$	C^6H^5Cl	C^6H^5Br	Pression P. mm.
75°	—	—	—	—	51,697°	79,772°	99,231°	121,588°	289,1
80	—	—	35,306°	39,620°	57,298	85,849	105,629	128,352	355,1
85	—	29,942°	40,616	44,950	62,940	91,971	112,074	135,166	433,9
90	28,145°	35,334	45,758	50,316	68,625	98,137	118,565	142,030	585,76
95	33,247	40,780	50,930	55,716	74,352	104,349	125,103	148,944	633,90
100	38,386	46,262	56,131	61,152	80,122	110,606	131,687	155,908	760,00
105	43,560	51,780	61,362	66,622	95,912	116,908	138,318	162,921	906,1
110	48,771	57,334	66,623	72,128	91,787	123,254	144,996	169,985	1074,6
115	54,018	62,925	71,915	77,669	97,683	129,646	151.720	177,098	1268,1
120	59,300	68,551	77,235	83,246	103,621	136,082	158,491	184,261	1489,2
125	64,619	74,213	82,586	88,857	109,601	142.563	165.309	191,474	1741,0
130	69,974	79,912	87,967	94,506	115,624	149.089	172,173	198,737	2026,3
135	75,365	85,646	93.377	100,186	121,688	155,656	179,084	206,049	2347,4

(8) A. ZMACZYNSKI, *Journ. Chim. phys.*, 1930, t. **27**, p. 503.

Nous voyons que les limites des pressions pour lesquelles les températures d'ébulliton de l'eau et des autres substances ont été mesurées sont assez larges, de 300 mm. à 2300 mm. de mercure.

M. Zmaczynski a appliqué dans ses recherches la méthode des mesures comparatives que j'ai proposé d'employer dans toutes les recherches ébullioscopiques et tonométriques (9). Elle consiste à rapporter la température d'ébullition de la substance examinée à celle de l'eau bouillante sous la même pression. Ma proposition a été acceptée par la Commission des Etalons physico-chimiques de l'Union Internationale de Chimie (10).

La méthode des mesures comparatives supprime les erreurs causées par l'impossibilité d'exécuter dûment des mesures absolues de la température d'ébullition et de la pression correspondante lorsque les laboratoires ne sont pas adaptés à des mesures de précision.

Les données de M. Zmaczynski peuvent être utilisées non seulement pour vérifier la pureté des huit substances proposées comme étalons secondaires mais aussi pour fixer la température d'ébullition d'une substance quelconque lorsqu'on la compare avec celle de l'une des substances examinées par M. Zmaczynski. C'est pourquoi la dite Commission de l'Union a reconnu l'importance qu'il y aurait à répéter dans divers laboratoires l'étude des étalons secondaires examinés au Bureau International des étalons physico-chimiques par M. Zmaczynski.

En utilisant les résultats de ses mesures, M. Zmaczynski a calculé les coefficients *dp/dt* ou *dt/dp* pour les huit étalons du dit Bureau avec une précision qui auparavant n'avait jamais été atteinte (11).

Le tableau II contient la comparaison des coefficients *dp/dt* pour la série des huit étalons examinés par M. Zmaczynski. En réalité ce sont des valeurs relatives, celle pour l'eau étant prise comme unité.

TABLEAU II.

Substance	80°	99,628°	100°	100,368°	135°
Bromure d'éthyle ..	1,00245	1,03076	1,03130	1,03183	1,08179
Acétone............	1,01938	1,04283	1,04327	1,04371	1,08507
Chloroforme	i,06249	1,09011	1,09063	1,09115	1,13988
Sulfure de carbone.	1,07119	1,09949	1,10003	1,10056	1,15059
Benzène............	1,12432	1,15745	1,15808	1,15870	1,21716
Toluène............	1,21989	1,25516	1,25583	1,25649	4,31872
Chlorobenzène	1,28424	1.32086	1,32155	1,32224	1,38684
Bromobenzène	1,35784	1,39698	1,39772	1,39845	1,46750

(9) W. Swiętosławski, *J. Chim. phys.*, 1930, t. **27**, p. 496.
(10) *C. R.*, 1930, p. 42. Xe Conférence de l'Union Internationale de Chimie.
(11) *C. R.* de la Xe Conférence de l'Union Internationale de Chimie. 1930, p. 66.

Le tableau III contient les valeurs absolues des coefficients *dt/dp* calculés pour un intervalle de température plus limité. Les valeurs sont calculées d'après celles obtenues par MM. A. Zmaczynski et A. Bonhoure pour la variation de la température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression.

TABLEAU III.

Substance	750 mm. *dp* = 1 mm.	760 mm. *dp* = 1 mm.	770 mm. *dp* = 1 mm.
Bromure d'éthyle	0,03855	0,03811	0,03776
Acétone	0,03900	0,03855	0,03820
Chloroforme	0,04077	0,04030	0,03994
Sulfure de carbone	0,04112	0,04065	0,04028
Benzène	0,04329	0,04279	0,04241
Toluéne	0,04694	0,04640	0,04599
Chlorobenzène	0,04940	0,04883	0,04840
Bromobenzène	0,05225	0,05165	0,05118

Dernièrement nous avons préparé de nouveaux échantillons, purifiés par la méthode azéotropique. En se basant sur les résultats obtenus jusqu'à présent, nous avons constaté que les températures d'ébullition déterminées pour les échantillons de benzène et de toluène ne diffèrent plus que de quatre à dix millièmes de degré par rapport aux mesures de M. Zmaczynski. Cela prouve qu'à l'aide de nos appareils, et en appliquant la méthode de mesures comparatives, il est possible d'atteindre une très grande précision des mesures ébullioscopiques, ce qui permet de perfectionner considérablement les méthodes de préparation de substances liquides individuelles.

Une autre application de nos appareils ébullioscopiques consiste à déterminer la solubilité des substances et la variation de la solubilité en fonction de la température. On applique dans ce cas l'ébullioscope différentiel. En mesurant les différences entre la température d'ébullition de la solution saturée et celle du dissolvant pur en fonction de la pression, on détermine le point de disparition de la phase solide. En connaissant la quantité de la substance solide et celle du dissolvant, on trouve immédiatement la solubilité à la température donnée. La *figure 8* présente un exemple d'une telle détermination exécutée par M. Wieclawek (12).

M. Wieclawek a étudié la solubilité du tartrate acide de potassium en fonction de la température. Il a mesuré les accroissements de la température d'ébullition des solutions non saturées sous des pressions variant entre une atmosphère et 2000 mm. de Hg environ. Les courbes (Δt, p) tracées sur la figure 8 représentent ces variations. En outre il a étudié les mêmes accroissements pour une solu-

(12) La recherche n'a pas encore été publiée.

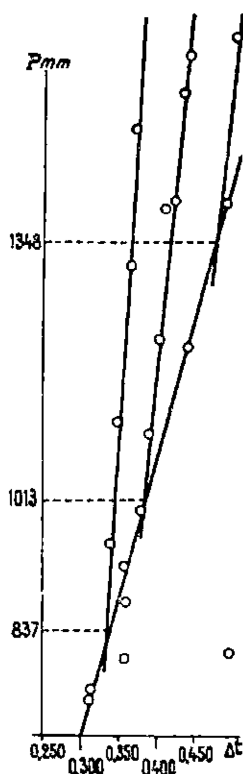


Fig. 8.

tion saturée. Il a obtenu trois courbes presque perpendiculaires à l'axe des abscisses pour trois solutions non saturées et une courbe plus inclinée par rapport à l'axe des ordonnées pour la solution saturée coexistant avec la phase solide. Les trois points d'intersection indiquent les conditions dans lesquelles les trois solutions, dont les constitutions sont connues, deviennent saturées.

Enfin nous avons appliqué l'ébullioscope simple à l'étude de la vitesse des réactions chimiques (13). Dans ce cas on ajoute à l'ébullioscope un manomètre différentiel et un manostat et on fait varier la pression dans l'appareil, de manière à laisser la température d'ébullition constante. En mesurant la variation de la pression en fonction du temps on obtient les données nécessaires pour calculer à chaque moment la quantité de substance qui a pris part à la réaction. Il est évident que cette méthode peut être appliquée seulement dans le cas où le nombre de molécules varie pendant la réaction chimique.

Appareil ébullioscopique adapté à l'étude des mélanges de liquides.

Nous avons décrit jusqu'à présent la construction de deux types d'appareils ébullioscopiques adaptés à des recherches sur les solutions d'une substance non volatile dans un dissolvant volatil. Mais il arrive souvent qu'on est obligé de déterminer la température d'ébullition d'un mélange de deux ou de plusieurs liquides dont les composants plus volatils forment une minorité insignifiante. Dans

(13) W. Swietoslawski, *Bull. intern. Ac. Sc. polonaise* (A), 1929, p. 434-486.

ce cas le principe des appareils qui ont été décrits ne saurait être appliqué. En effet la chaleur apportée par le liquide un peu surchauffé sert à évaporer les composants les plus volatils : ceci provoque une augmentation de la température d'ébullition de la couche superficielle recouvrant la surface de l'éprouvette dans laquelle est plongé le thermomètre.

En vue d'éliminer ces défauts de l'appareil, lequel dans d'autres cas fonctionne d'une manière irréprochable, j'ai construit (14) en 1929 un autre ébullioscope, adapté à l'étude des mélanges de liquides contenant de petites quantités de composants très volatils. La *figure 9* représente un tel appareil. En principe il ne diffère pas de l'appareil de Beckmann. En particulier l'éprouvette B avec le mercure, dans laquelle est plongé le réservoir du thermomètre est placée dans le liquide bouillant, comme le thermomètre lui-même dans l'ébullioscope de Beckmann : la différence consiste en ce que la vapeur formée dans le récipient A passe par le tube assez long I, avant d'arriver dans l'espace B, où se trouve l'éprouvette avec le thermomètre. Ce passage produit par conséquent un refroidissement de la vapeur et du liquide surchauffés dans le récipient A. Le liquide entraîné par la vapeur est transvasé par l'orifice d'écoulement C dans le tube II. Ensuite la vapeur pénètre dans le refrigérant, s'y condense et revient dans le tube II par le compte-gouttes.

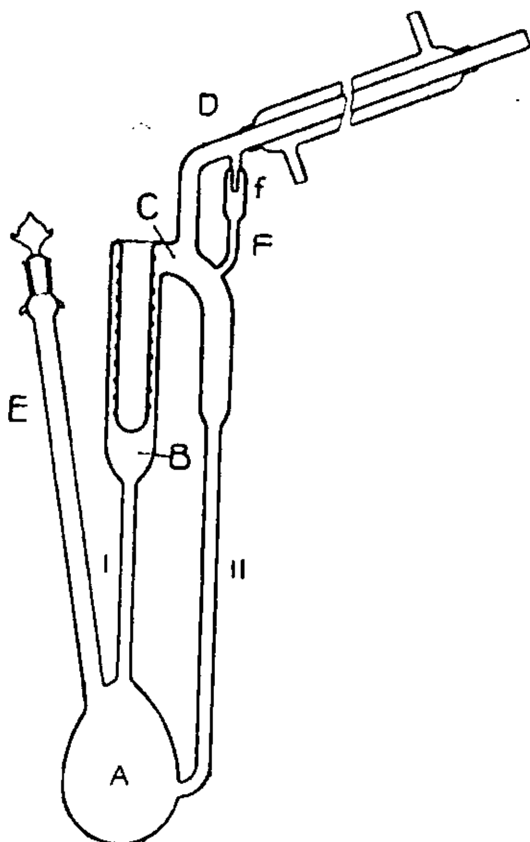


Fig. 9.

(14) W. Swietoslawski, *Anales Soc. Espanola Fis. Quim* 1929, t. 27, p. 439; *Roczniki Chem.*, 1929, t. 9, p. 608.

S'il est nécessaire de déterminer la valeur de la correction pour l'espace nuisible, on ajoute au tube II un robinet et on effectue l'expérience de la manière qui a été décrite auparavant.

Cependant nous devons remarquer que la température lue sur le thermomètre exige encore pour cette modification de l'ébullioscope une correction de 0°,030 à 0°,050 par suite de la surchauffe du liquide. Il est facile de comprendre pourquoi cette correction est nécessaire. Elle est due à la surpression qui existe au niveau auquel se trouve le thermomètre plongé dans le liquide bouillant. On peut calculer cette correction mais il est plus simple de la déterminer par l'expérience, en faisant bouillir dans cet appareil un liquide chimiquement pur.

Application de l'ébullioscope à la mesure de la constante d'équilibre chimique.

Depuis trois ans nous employons cet ébullioscope pour déterminer la constante d'équilibre chimique. Nous avons choisi comme exemple la réaction d'éthérification. La méthode repose sur le fait que les températures d'ébullition de deux mélanges, dont l'nn est composé au commencement d'acide et d'alcool, l'autre d'éther et d'eau varient au fur et à mesure que la réaction tend à l'état d'équilibre. Cet état une fois atteint, les deux mélanges doivent avoir la même température d'ébullition. En réalité, on peut tracer les deux courbes (*fig.* 10) qui montrent les variations de la température d'ébullition des deux mélanges en question. Les deux courbes tendent à se confondre au point qui correspond à l'état d'équilibre.

En appliquant la méthode ébullioscopique il devient possible de

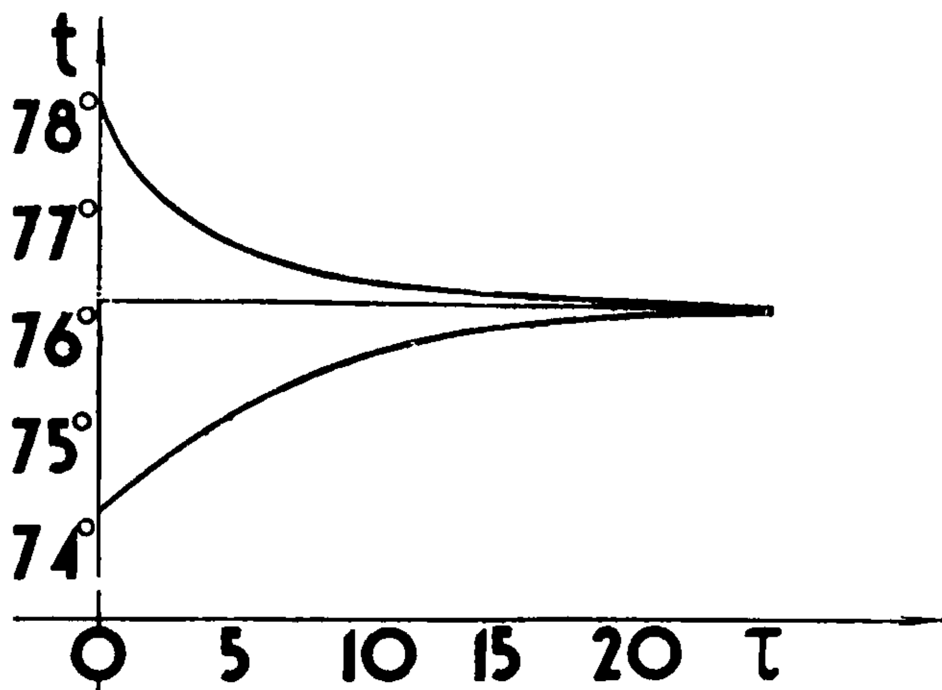


Fig. 10.

déterminer non seulement la température du mélangé correspondant à l'état d'équilibre, mais aussi la composition de ce mélange, avec une précision qui auparavant n'a jamais été atteinte.

Nous sommes obligés de constater que les premières expériences ne nous ont pas donné une convergence parfaite des deux courbes. Dans les recherches exécutées par M. Jozefowicz, la différence entre les températures des deux mélanges étant encore de 0°,1, Mlle S. Blaszkowska (15) a pu constater une différence de 0,040° C. Les nouvelles recherches exécutées il y a peu de temps ont donné une coïncidence presque parfaite des températures d'ébullition des deux mélanges. Les deux températures d'ébullition ne différaient que de 0,001° à 0,002° C.

La composition du mélange correspondant à l'état d'équilibre stable peut être établie avec une précision très grande. L'erreur de la détermination de la constante d'équilibre ne dépasse pas ± 0,1 0/0.

Il faut remarquer que l'expérience dure de 40 à 60 jours: il faut donc beaucoup de temps pour recueillir un nombre suffisant de données numériques.

Ebullioscopes avec déflegmateurs ou rectificateurs.

Nous avons jusqu'ici brièvement esquissé le développement de la construction des appareils ébullioscopiques: cette construction exige que l'espace nuisible soit réduit autant qu'il est possible.

Cependant les recherches récentes ont nécessité des modifications à la construction de nos appareils. Ces recherches se proposent de purifier des substances liquides et s'occupent du phénomène d'azéotropisme, et ceci nous a obligé d'ajouter aux ébullioscopes un déflegmateur ou même un rectificateur.

Il est clair qu'une substance liquide chimiquement pure, ou un azéotrope distillant à une temperature constante, doit avoir la même température d'ébullition et de condensation. Ce fait ne doit éprouver aucun changement même après une déflegmation ou une rectification de la vapeur. Il est également évident que toute contamination présente dans le liquide étudié produira une différence des deux points nommés. Ce fait a été pris en considération dans la construction de nos appareils ébullioscopiques destinés à des recherches sur les azéotropes et les corps purs (16).

La *figure 11* donne l'aspect d'un ébullioscope différentiel muni d'un déflegmateur. Nous y voyons que les deux éprouvettes servant à déterminer les températures d'ébullition et de condensation des vapeurs sont séparées par un déflegmateur. Le fonctionnement de l'appareil ne diffère pas de celui que nous avons décrit auparavant. L'appareil peut être utilisé aussi bien pour étudier les mélanges azéotropiques, que les substances liquides pures. En effet, si la température d'ébullition d'une substance unique ou d'un

(15) W. Swietoslawski, Z. Blaszowska et E. Josefowicz, *Bull intern. Ac. Sc. Polonaise* (A), 1929, p. 149.

(16) W. Swietoslawski, *Bull. intern. Ac. Sc. Polonaise* (A), 1930, p. 504.

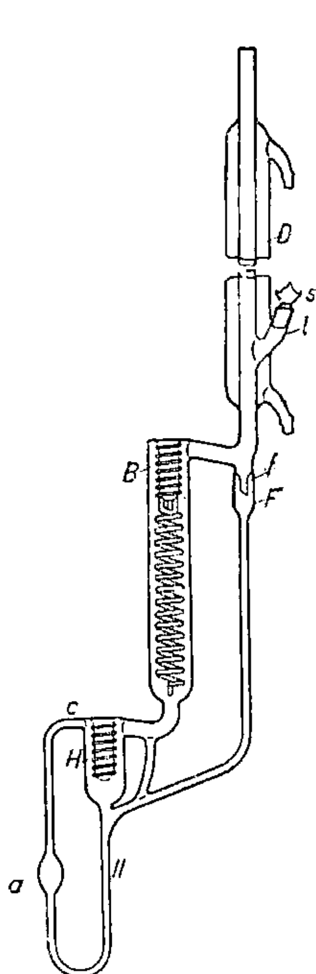


Fig. 11.

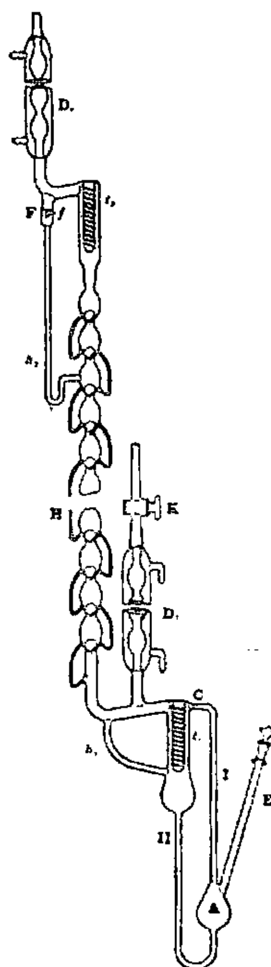


Fig. 12.

azéotrope est égale à celle de condensation de la vapeur, on conclut que le liquide examiné ne contient pas d'impuretés. Au contraire, si on trouve une différence de températures, cela prouve que le liquide n'est pas pur.

Pour augmenter considérablement la précision des mesures nous remplaçons quelquefois le déllegmateur par une colonne de rectification. La *figure 12* montre les détails de la construction de cet appareil. On voit que cet ébullioscope est muni non seulement d'un rectificateur, mais aussi d'un réfrigérant supplémentaire, placé tout près de l'éprouvette dans laquelle on mesure la température d'ébullition du liquide. Ce réfrigérant permet de déterminer la température d'ébullition du liquide t_1 sous la pression atmosphérique. L'expérience est conduite comme suit : on fait d'abord bouillir le liquide, le robinet K étant ouvert. La vapeur qui se produit dans l'ébullioscope se dirige vers le réfrigérant situé tout près de l'éprouvette dans laquelle est placé le thermomètre. En ce moment le rectificateur ne fonctionne pas. Après avoir déterminé la température d'ébullition, on ferme le robinet K et on transporte le thermomètre dans l'éprouvette placée à l'extrémité du rectificateur. A partir de ce moment la vapeur doit passer par le rectificateur et le thermomètre indique la température de condensation t_2 du flegme rectifié. Si le liquide est absolument pur, ou si nous avons

un azéotrope contenant les composants en une proportion strictement conforme à celle que sa nature exige, les deux températures celle d'ébullition t_1 et celle de condensation t_2 sont égales ; au contraire, si on constate une différence, cette différence est d'autant plus grande que la contamination est plus grande.

En nous servant de ce dispositif, ainsi que de celui représenté sur la figure 11, nous avons examiné un certain nombre de substances appelées « chimiquement pures », livrées par plusieurs maisons de commerce ainsi que des échantillons préparés par nous-mêmes à l'aide de rectificateurs que j'ai construit récemment.

Le tableau IV contient quelques exemples qui peuvent donner une idée du degré de pureté chimique de différentes substances :

TABLEAU IV.

N°	Nom de la substance et origine (17)	$t_1 - t_2 = \Delta t$	Nombre de gouttes n
1	Alcool méthylique " Poulenc ", pour analyses, sans acétone	0.013	90
2	Alcool méthylique " Riedel de Haën ", pour analyses	0.023	90
3	Alcool méthylique (synthétique allemand)	0.000	90
4	La même préparation, après qu'elle fut restée pendant quelques mois dans un bidon	0.052	90
5	Alcool éthylique, préparation de la distillerie des Deux-Sèvres	0.007	90
6	Alcool éthylique déshydraté par voie azéotropique et purifié par distillation dans l'azote	0.012	90
7	Benzène purifié par voie azéotropique	0.007	90
8	Benzène " Merck " pour analyses sans thiophène	0.007	66-70
9	Toluène purifié par voie azéotropique	0.031	90
10	Toluène " Merck ", chimiquement pur, pour déterminations de poids moléculaires	0.040	100
11	Sulfure de carbone (purifié et desséché au laboratoire)	0.008	50
12	La même préparation purifiée encore une fois	0.000	50

(17) Les recherches 5, 6, 7 et 9 ont été exécutées à l'aide d'un appareil ébullioscopique représenté sur la figure 12, toutes les autres ont été faites à l'aide de l'appareil reproduit sur la figure 11. Il est évident

Quant aux azéotropes, nous avons constaté que dans un mélange convenablement préparé de deux ou de trois liquides purifiés avec le plus grand soin possible, il n'y a presque jamais égalité des températures d'ébullition et de condensation. Cela prouve que les impuretés contenues dans les liquides provoquent le plus souvent une formation d'une petite quantité d'autres azéotropes. Ceci cause à son tour une inégalité des deux températures en question. Nous avons constaté que ce phénomène est accompagné très souvent par une augmentation supplémentaire de la dépression azéotropique. Cette circonstance a pour effet qu'un certain nombre de données concernant l'azéotropisme citées dans la littérature contiennent des erreurs souvent assez considérables.

Nous sommes actuellement en train d'élaborer une méthode de mesure de constantes azéotropiques. J'ai déjà eu l'occasion de dire que les recherches concernant l'azéotropisme demandent une préparation très soignée des substances liquides chimiquement pures. Nous employons à présent un appareil de rectification qui ressemble à l'ébullioscope différentiel muni d'un rectificateur (*fig.* 13). Celui-ci est muni de deux réfrigérants et d'un robinet permettant de déterminer la température de condensation t_1 du

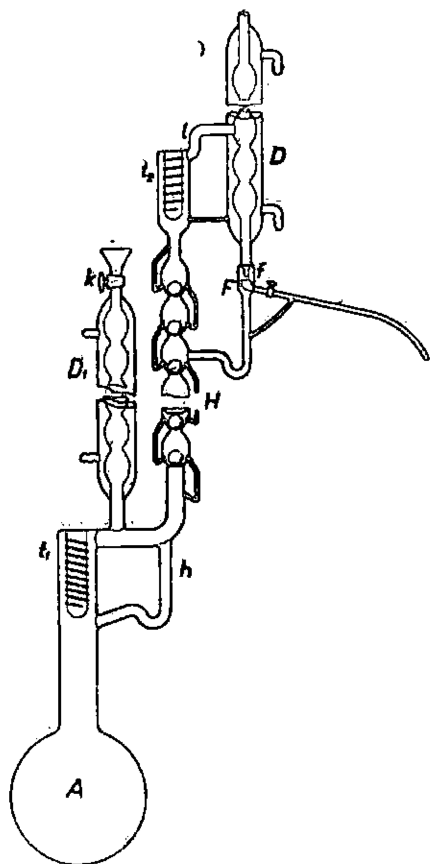


Fig. 13.

que les échantillons présentant une différence $t_1 - t_2 = 0$ dans l'expérience effectuée à l'aide de l'ébullioscope muni d'un déflegmateur (*fig.* 11), montre une différence plus grande dans l'ébullioscope muni d'un rectificateur (*fig.* 12).

premier flegme exactement sous la pression atmosphérique. D'autre part, eu fermant le robinet nous coupons la communication avec le réfrigérant situé près de la première éprouvette et nous mesurons la température t_2 du dernier flegme. Nous avons obtenu des résultats très intéressants au point de vue de la purification des substances liquides. Je citerai deux exemples qui concernent la préparation du benzène et du toluène. Nous avons pris un échantillon du benzène de Kahlbaum « pro analysi », libre de thiophène. Sur la colonne de rectification nous avons trouvé une différence de 0°,040 C entre le premier et le dernier flegme. Après avoir purifié cet échantillon à l'aide de notre appareil à distillation, nous avons pu recueillir une fraction qui distillait à une température constante dans les limites d'un millième de degré. Cet échantillon a donné encore une différence entre les températures d'ébullition et de condensation égale à 0°,007 C.

Nous avons supposé que cette différence pouvait être attribuée à la présence de petites quantités de cyclohexanes ou d'autres hydrocarbures qui forment avec le benzène des mélanges azéotropiques. Pour examiner cette question nous avons ajouté une petite quantité d'acétate d'éthyle, qui donne avec les hydrocarbures naphténiques des mélanges azéotropiques, mais qui n'en donne pas avec le benzène (18). Après avoir distillé avec beaucoup de soin, nous avons réussi à chasser les traces de l'acétate d'éthyle et de revenir à la température précédente du benzène à ± 0°,001 C près.

La température d'ébullition que nous avons trouvée pour notre échantillon rapportée à celle de l'eau, prise comme étalon, diffère de — 0°,010 C de celle que M. Zmaczynski a trouvée pour le benzène étalon, préparé par le Bureau International des Etalons physico-chimiques. Les mêmes recherches effectuées sur le toluène ont donné une différence de — 0°,004, en comparaison avec l'échantillon du Bureau International des Etalons physico-chimiques (19).

Tout ceci prouve que les nouveaux appareils de distillation et les nouvelles méthodes de recherches ébullioscopiques nous offrent un moyen d'examiner le degré de puretés des substances liquides et qu'on peut atteindre un haut degré de purification de ces substances (20).

(18) M. Lecat croit avoir constaté l'existence d'un azéotrope formé par le benzène et l'acétate d'éthyle (*L'azéotropisme*, 1918, Bruxelles, p. 160), d'après nos recherches ce phénomène n'a pas lieu. Il est probable que l'observation de M. Lecat est due à la présence d'eau ou d'alcool, dont les plus petites quantités provoquent un abaissement de la température d'ébullition du benzène.

(19) Les valeurs citées ici correspondent à la pression atmosphérique. Les données changent si la pression varie. Souvent il est possible de trouver une autre pression sous laquelle les deux échantillons bouillent à la même température. Cela prouve que les valeurs *dp/dt* pour les différents échantillons ne sont pas les mêmes.

(20) L'ébullioscope différentiel muni d'un déflegmateur pourrait être appliqué pour étudier la pureté relative des substances liquides livrées par les maisons de commerce. Nous sommes actuellement

En se basant sur les mêmes méthodes de recherches et en se servant des appareils que je viens de décrire, j'ai élaboré une méthode analytique permettant de déterminer le contenu d'humidité dans des substances organiques avec une grande précision qui atteint quelquefois environ ± 0,003 0/0. La méthode a été examinée en détails dans le cas de la détermination de l'humidité dans l'alcool éthylique, mais elle pourra être appliquée sans doute aussi dans d'autres cas assez nombreux (21). La méthode consiste à déterminer l'abaissement de la température d'un azéotrope binaire qui se produit à la suite de la présence d'une petite quantité d'un troisième composant, formant avec les deux précédents un azéotrope ternaire.

D'autre part, M. S. Bakowski (22) a élaboré une méthode pour déterminer le contenu d'humidité dans les différents corps à l'aide d'un ébullioscope. La méthode consiste à déterminer les accroissements de la température d'un liquide convenablement choisi comme extracteur d'humidité. M. Bakowski a constaté que le méthanol est la substance la plus convenable pour ce but. Il est intéressant que la dite méthode donne de bons résultats même dans le cas de la détermination de l'eau contenue dans le charbon actif ainsi que dans les fruits, dans les légumes, etc. Pour effectuer les analyses à l'aide de mon appareil ébullioscosique, M. Bakowski a modifié la construction de cet appareil.

Méthode des mesures comparatives.

Je ne peux pas entrer dans les détails de nos recherches ni même décrire les nouveaux appareils ébullioscopiques adaptés à des mesures sous de hautes pressions (23) ou à l'examen de mélanges hétérogènes (24). Je me bornerai à dire que l'ébullioscopie et la tonométrie modernes peuvent nous fournir des résultats très précis; mais une condition est de rigueur : il faut que la méthode des mesures soit comparative. C'est-à-dire qu'il faut effectuer les déterminations des températures d'ébullition de différentes substances liquides, de leurs mélanges ou de solutions quelconques en les comparant toujours avec la température d'ébullition de l'eau comme substance étalon primaire ou à celle d'une autre substance convenablement choisie comme étalon secondaire. Il est évident que pour toutes ces mesures comparatives la pression doit être exactement la même. A cet effet on emploie toujours un système composé de deux ébullioscopes, d'un manostat et d'un manomètre différentiel.

occupé à normaliser les dimensions de cet appareil. Nous cherchons de de même les limites des différences entre les températures d'ébullition et de condensation qui pourraient être admises pour différents échantillons des substances liquides.

(21) Cette recherche n'a pas été publiée jusqu'à présent.

(22) S. Badowski, *Roczn. Chem.*, 1931, t. 11, p. 269.

(23) Voir le mémoire publié dans le *Bull. intern. Ac. Sc. Polonaise* (A), 1929, p. 482.

(24) Nous sommes en train d'étudier la construction des appareils ébullioscopiques adaptés aux déterminations des températures d'ébullition des systèm es hétérogènes, constitués de deux phases liquides.

Grâce aux recherches de M. Zmaczynski exécutées au Bureau International des Etalons physico-chimiques à Bruxelles il est devenu possible de se servir de huit étalons dont les températures d'ébullition ont été rapportées à celle de l'eau.

Conclusions.

Je prends la liberté d'exprimer l'idée que l'ébullioscopie et la tonométrie, basées sur l'application des nouveaux appareils ébullioscopiques, peuvent trouver un vaste champ d'applications dans différents domaines de la physique et de la chimie physique. Il est évident qu'il ne s'agit pas d'appliquer les nouveaux appareils exclusivement à l'ébullioscopie proprement dite. Au contraire, il me semble qu'ils trouveront une application très vaste dans les recherches sur le phénomène de l'azéotropisme et dans celles qui ont pour but la préparation et l'examen des substances liquides appelées chimiquement pures. D'autre part, la méthode de mesures comparatives promet la possibilité de déterminer les constantes physico-chimiques correspondantes des substances liquides avec une précision qui jusqu'à présent n'a jamais été atteinte.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 13 NOVEMBRE 1931.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Sont présentés pour être membres titulaires : M. WALLI-DONO, directeur du laboratoire de la Société minière de Pechelbronn, à Merckwiller-Pechelbronn (Bas-Rhin), présenté par MM. SABATIER et HACKSPILL.

M. PERES DE CARVALHO, ingénieur-chimiste au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, présenté par MM. DUFRAISSE et DELÉPINE.

M. le Dr KASANORWSKI, villa Eglée, avenue des Pins, à Cannes, présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

M. MARTINEAU, professeur au lycée, 36, rue de Roubaix, à Lille, présenté par MM. PÉLABON et PARISELLE.

M. Max SCHMITT, agrégé de l'Université, assistant à la Faculté des Sciences de Rennes (I.-et-V.), présenté par MM. BOUZAT et CONDUCHÉ.

Neuf plis cachetés ont été reçus : n° 561, déposé par MM. PASCAL et BOTOLFSEN, le 30 juillet 1931 ; n° 562, déposé par M. Jacques MIDY, le 5 août 1931 ; n° 563, déposé par MM. DUFRAISSE et BURET, le 12 août 1931 ; n° 564, déposé par MM. Marcel et André GUERBET, le 17 août 1931 ; n° 565, déposé par M. REMY-GENNETÉ, le 19 août 1931 ; n° 566, déposé par M. André MEYER, le 25 septembre 1931 ; n° 567,

déposé par M. J. F. Durand, le 25 septembre 1931 ; nº 568, déposé par M. Campardon, le 16 octobre 1931 ; nº 569, déposé par M. B. Rothstein, le 21 octobre 1931.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Contribution expérimentale à l'étude de la volumétrie potentiométrique.* — Le titrage de l'anion iodomercurique et son application au dosage de substances pharmaceutiques et biologiques par M. Maricq.

Sur l'isomérie de radicaux.

M. C. Duval, au nom de Mme R. Duval et au sien, expose les recherches qu'il a entreprises sur les sels de cobaltipentammines. Il donne d'abord une méthode générale de préparation de ces sels en traitant l'hydroxyde d'aquo-pentammine (provenant du chlorure de chloro-pentammine) par les acides convenables.

Il présente une série de 6 ammines nouvelles renfermant des anions dont la valence principale croît de 1 à 6 :

$$Cl^2[Co(NH^3)^5BO^2] ; Cl[Co(NH^3)^5Cr^2O^7] ; [Co(NH^3)^5PO^4] ;$$
$$[Co(NH^3)^5P^2O^7]Na ; [Co(NH^3)^5C^6H(CO^2)^5]Na^2 ; [Co(NH^3)^5C^6(CO^2)^6]Na^3.$$

Les anions dissimulés paraissent montrer uue coordinence égale à 1. La constance du type dans ces complexes peut permettre de contrôler la formule de certains acides, tels que les acides dithionique, persulfurique, hypophosphorique, dont la grandeur moléculaire a prêté à discussion.

Enfin, il expose sur un exemple, un cas nouveau d'isomérie auquel les auteurs proposent le nom d'*isomérie de radicaux* et discute à cette occasion la constituton du sulfate de cobalti-persulfato-pentammine.

Étude comparée des spectres d'absorption des complexes de chrome et de cobalt.

M. M. Chatelet, au nom de Mme M. Chatelet, expose ce qui suit :

L'étude a porté sur neuf chlorures complexes de cobalt et de chrome : sels lutéo, purpuréo, roséo, xantho et isoxantho.

Les spectres d'absorption des solutions aqueuses présentent les différences suivantes :

1° L'absorption générale de l'ultra-violet est beaucoup plus intense pour les sels de cobalt que pour les sels de chrome ;

2° La bande d'absorption située dans le spectre ultraviolet a toujours pour les sels de chrome un maximum situé à une fréquence plus grande que pour les sels de cobalt correspondants. Cette différence de fréquence est constante et égale à 120 nombres d'ondes par mm ;

3. Le coefficient d'absorption correspondant au maximum est plus grand pour les sels de cobalt que pour les sels de chrome, à l'exception toutefois des deux sels purpuréo ;

4. La différence de 120 nombres d'ondes se retrouve entre le sel $Cl^2[ONO(NH^3)^5Co]$ et le sel formulé jusqu'ici $Cl^2[NO^2(NH^3)^5Cr]$; il y a donc lieu de penser que ce dernier doit s'écrire $Cl^2[ONO(NH^3)^5Cr]$ et a par suite la structure d'un isonitro.

Sur les combinaisons doubles entre le sulfate mercurique et l'iodure mercurique.

M. M. Paić a étudié l'action des solutions saturées de sulfate mercurique, contenant des quantités variables d'acide sulfurique, sur l'iodure mercurique. L'analyse chimique et les diagrammes de Debye et Scherrer révèlent que c'est la combinaison $2SO^3.3HgO.I^2Hg$ qui prend naissance dans les solutions contenant de 10 à 70 g. d'acide sulfurique pour 100 g. d'eau.

L'acide sulfurique, contenant 20 0/0 d'anhydride sulfurique, décompose à la température du bain-marie l'iodure mercurique. Les diagrammes de poudre révèlent qu'on obtient, selon la durée de l'action, la combinaison SO^4Hg ou un mélange de $SO^4Hg.I^2Hg$ et SO^4Hg.

Quant au produit préparé par Brückner par l'aetiou de l'iode et de l'eau sur le sulfate mercurique, ce n'est qu'un mélange des combinaisons $2SO^3.3HgO,I^2Hg$ et IO^3Hg.

Dosage réfractométrique des acides organiques.

M. G. Urbain présente un travail de Mme G. Allard relatif au dosage de petites quantités d'acide oxalique et d'acide malonique. Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 129. — De l'action des alcools aliphatiques et de certains autres sur les cristaux non abîmés de certains sels de cobalt, de nickel et de cuivre; par M. A. RACOUSINE.

(26.6.1931.)

J'ai récemment réussi à trouver que le méthanol (1) ainsi que l'éthanol déshydratent complètement le sel de Glauber (2), même à la température ordinaire, ce qui sans doute peut servir comme méthode quantitative de détermination de l'eau dans le sel hydraté cristallisé, car le processus de déshydratation est irréversible. Cela m'a amené à étudier comment se conduisent, envers les alcools, les sels de Co, de Ni et de Cu, qui, anhydres se distinguent si nettement des hydrates par leur couleur, fait dont on se sert comme on sait dans la pratique analytique. Par exemple, l'application du sulfate de cuivre anhydre comme réactif pour l'eau est basée sur ce fait, ainsi que la réaction sulfocyanée de Vogel et Zimmermann pour distinguer Co de Fe^{III}. Comme cette réaction se fait à l'aide de l'alcool amylique, il me sembla intéressant d'étudier aussi l'action

(1) *Zeit. Kryst.*, 1930, t. 73, p. 115.
(2) *Zeit. angew. Chem.*, 1927, t. 40, p. 836, 967.

des isomères des alcools propyl- et butyliques sur les sels de Co ainsi que l'action du glycol et de la glycérine.

Quant aux alcools aliphatiques la tendance à la formation des hydrates est ici particulièrement prononcée et atteint son maximum chez le méthanol, ce qui a été signalé antérieurement par Varenne et Godefroy (3) dans un travail que j'ai tiré de l'oubli (4).

Comme il n'y a pas de perhydrates parmi les sels de Co, de Ni et de Cu (la charge du sel anhydre est supérieure à 100 0/0), il était clair, *a priori*, que l'éthanol froid et le méthanol encore plus n'agiraient pas sur ces sels, ce qui d'ailleurs a déjà été confirmé par les expériences antérieures de Racousine et Brodski (5) sur l'action de l'alcool froid sur les sulfates de Co, de Ni et de Cu sur lesquels il n'agit point et qu'il ne dissout pas.

Quant à l'action de l'alcool chaud, elle a été à notre connaissance étudiée par Potylitzyne (6) sur $Cl^2Co.6aq$. C'est pourquoi il me parut intéressant d'éliminer de ces études la chaleur, comme étant un facteur anhydrisant indépendant, et de les continuer avec les autres sels de Ni et de Cu. Les résultats de ces expériences se présentent sous la forme suivante.

A. *Action de l'éthanol froid sur les chlorures et les nitrates de Co, de Ni et de Cu.* — Si on verse 3 à 4 cm^3 d'éthanol froid sur quelques cristaux de $Cl^2Co.6aq.$, on a immédiatement, contre toute attente (voir ci-dessus), une solution bleu foncé, qui dans une cuve fermée ou soudée se conserve sans variation pendant un temps indéfini. Mais si on laisse le tube ouvert, le lendemain déjà on voit se former un beau cercle rose rouge de l'hydrate effleuri à une certaine distance définie de la surface du liquide bleu, les dimensions du cercle grandissent rapidement, tandis que le niveau du liquide baisse conséquemment, et la distance entre eux reste la même. Il est clair que nous avons affaire à un processus réversible de déshydratation avec une grande vitesse de réversibilité. L'intervalle de température qui caractérise toute dissociation thermique n'est ici que de quelques degrés, et la perte de chaleur provenant de la libre évaporation de l'alcool se trouve suffisante pour produire le refroidissement nécessaire.

Enfin, si on verse le liquide bleu sur un verre de montre, l'alcool se volatilise au bout d'une heure, laissant les cristaux rouges de l'hydrate.

C'est une expérience facile à montrer pendant un cours.

A notre profond étonnement, le chlorure de nickel, qui est aussi soluble dans l'alcool, reste complètement indifférent envers lui ; au bout d'un temps court, le liquide vert montre aussi une efflorescence, mais moins riche.

Tout ce qui a été dit à propos du chlorure de nickel est juste également pour le chlorure de cuivre, mais l'efflorescence est ici intense et fort belle.

(3) *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 990-992.
(4) *Chem. Zeit.*, 1930, p. 425 et 704.
(5) *Zeit. angew. Chem.*, 1927, t. **40**, p. 836.
(6) *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1884, t. **16**, p. 206-213.

Quant aux trois nitrates qui nons intéressent, ils se dissolvent très facilement dans l'alcool et se montrent également indifférents envers lui, ce qui est certainement fort remarquable.

B. *Le méthanol froid et les chlorures et nitrates de Co, de Ni et de Cu.* — A notre étonnement le chlorure de cobalt, contrairement au chlorure de nickel, est immédiatement déshydraté par le méthanol froid. $Cl^2Cu.2aq.$, ainsi que les 2 chlorures et 3 nitrates restants, se dissout très vite, mais ne se déshydrate pas. Les phénomènes de l'efflorescence s'observent ici seulement chez les chlorures.

C. *L'action du méthanol chaud sur les chlorures et les nitrates de Co, de Ni et de Cu.* — Par suite de la conduite indifférente des 6 cristaux hydratés dont nous nous intéressons (à l'exception de $Cl^2Co.6aq.$) envers le méthanol froid, des expériences furent faites avec le méthanol chaud, au moyen de tubes reliés à un réfrigérant à reflux, puis chauffés au B.-M. réitérativement jusqu'à l'ébullition du méthanol ; mais dans ces cas aussi il n'y eut aucune action. Nous voyons ainsi que le méthanol et l'éthanol se conduisent de même envers les chlorures et les nitrates de Co, de Ni et de Cu. C'est pourquoi on aurait pu s'attendre à ce que tout autre liquide soit en état d'évincer de l'hydrate l'eau de cristallisation que le sel anhydre attire avec une force énorme. Mais cela n'a pas lieu ; par ex. l'éther (du commerce) n'agit pas sur $Cl^2Co.6aq.$ dont la solubilité dans l'éther, d'après Boedtker (7) n'est égale qu'à 0,291 0/0.

D. *Expériences avec les alcools propyl-, isopropyl-, butyl- et amyliques.* — $Cl^2Co.6aq.$ se conduit envers ces alcools aliphatiques de même qu'envers le méthanol et l'éthanol, c'est-à-dire, il est déshydraté par eux, déjà eu froid, mais avec une vitesse considérablement moindre et qui décroît peu à peu, tandis que la coloration bleue se fait plus faible. Dans le cas de l'alcool amylique le liquide reste incolore pendant quelques secondes, puis devient bleu indigo tout en restant transparent.

Contrairement à $Cl^2Co.6aq.$, $Cl^2Ni.6aq.$ est indifférent envers ces alcools aliphatiques. Dans tous les autres cas nous n'avons qu'une dissolution assez rapide et complète des hydrates des sels à la température ordinaire.

E. *Expérience avec le glycol et la glycérine.* — La solubilité des 6 cristaux hydratés qui nous intéressent est extraordinairement grande dans l'éthanol. Celle de $(NO^3)^2Co.6aq.$ est surtout grande, notamment 200 0/0 (8), tandis que celle de $Cl^2Co.6aq.$, d'après Boedtker (*loc. cit*), est de 56,1 0/0. Mais la glycérine a le pouvoir de dissoudre toute une série de substances inorganiques, parmi lesquelles 26 sels dont les deux ions sont inorganiques (8). L'expérience a démontré que non seulement ces 6 sels hydratés sont solubles dans la glycérine à froid, mais aussi que $SO^4Ni.7aq.$, contrairement aux 6 autres sels, ne se dissout pas dans l'éthanol. Ainsi le nombre des sels solubles dans la glycérine atteint 33, et ce nombre est sans doute encore plus grand.

(7) *Zeit. physik. Ch.*, 1897, t. **22**, p. 505-514.
(8) *Chem. Kalend.*, 1917, t. **1**, p. 346.

Si on verse 1 à 2 cm³ de glycérine sur quelques cristaux de Cl^2Co. 6 aq., on pourra voir, sous la solution rouge, une goutte bleu foncé. Lorsqu'on essaya de poursuivre la déshydratation jusqu'au bout par un chauffement au bain-marie, il se trouva que ce processus est réversible et le liquide bleu violet qui s'était formé, au refroidissement, retrouva sa couleur rouge.

Le glycol se conduit envers Cl^2Co.6 aq. comme la glycérine; ainsi ce sel est aussi soluble à froid dans le glycol.

Résumé des résultats obtenus et conclusions.

Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le tableau suivant :

	Teneur en H^2O pour 100 de sel anhydre	Température de fusion	Ethanol		Méthanol		Notes
			Froid	Chaud	Froid	Chaud	
1 Cl^2Co. 6 aq...	83,07	86°75	Déshydratation immédiate	Pas expérimenté	Anh. immédiatement	Pas expérimenté	Efflorescence
2 $(NO^3)^2Co$.6 aq.	59,00	56°	N'agit pas	d°	N'agit pas	N'agit pas	
3 Cl^2Ni.6 aq.....	83,30		d°	d°	d°	d°	Efflores-
4 $(NO^3)^2Ni$.6 aq..	59,17	56°7	d°	d°	d°	d°	cence
5 Cl^2Cu.2 aq....	26,78	65°	d°	d°	d°	d°	Efflores-
6 $(NO^3)^2Cu$.6 aq.	57,63	38°	d°	d°	d°	d°	cence

L'intérêt cristallographique et chimique des phénomènes qu'on vient de décrire est particulièrement grand. Nous voyons avant tout que seul Cl^2Co.6 aq contredit la théorie de la « charge » relative de la molécule de sel anhydre, montrant une telle inconstance envers les alcools aliphatiques, si enclins à former des hydrates. Ce phénomène est d'autant plus inexplicable que Cl^2Ni.6 aq., qui est isomorphe avec lui, n'est déshydraté ni par le méthanol, ni par l'éthanol à leurs points d'ébullition. Comme les nitrates de Co et de Ni ne manifestent pas la différence qu'on vient de décrire, il faut supposer que cette différence est basée sur la disposition différente des atomes et non de leurs ions dans le réseau des chlorures de Co et de Ni, car nous avons ici pour la première fois une différence entre Co et Ni qui ne s'étend point sur les composés de ces cations avec tous les anions. Il est clair, qu'il n'y a que l'image rœntgenographique de ces deux chlorures qui puisse nous aider à trouver une explication incontestable que dans les cristaux hydratés, en dehors de la force quantitative (d'échelle) d'affinité chimique on est obligé de prendre en considération les forces vectorielles qui dépendent de la construction du réseau des atomes ou des ions.

La théorie des solutions nous force aussi à méditer sur les phénomènes décrits. Comment expliquer la constance du cristal hydraté dans la solution d'alcool, surtout quand on la fait bouillir car il s'ensuit que les cristaux hydratés existent par eux-mêmes dans la solution, ce qui est aussi facile à éclaircir par étude rœntgenographique. Si minuscules que soient les dimensions des molécules des

cristaux hydratés dans la solution, les molécules d'eau de cristallisation n'en sont pas moins entourées de l'enveloppe du sel anhydre, qui ferment aux alcools l'accès de l'eau, et plus la teneur en eau est petite, c'est-à-dire plus les masses de sels anhydres qui entourent H^2O sont grandes, plus les cristaux hydratés sont stables envers les alcools, l'action de la chaleur, etc.

Ici il nous semble opportun de comparer les solutions aqueuses des cristaux hydratés avec les solutions des mêmes cristaux dans l'alcool.

Pour les premiers j'ai réussi à prouver dans un travail prêt à être livré à l'impression, que l'addition de l'eau de cristallisation n'est qu'une transition à la solution, et ce ne fut que plus tard que j'appris que Fajans (9), alla encore plus loin dans cette direction. Sur l'exemple de Cl^2Zn il prouva thermochimiquement que l'hydratation, quand il y a 200 mols. H^2O pour 1 mol. de Cl^2Zn, n'est pas encore terminée. Il arrive ainsi à la conclusion que la formation des hydrates solides (en général, des solvates) n'est qu'un degré transitoire entre la formation des solutions de toutes concentrations des solutions concentrées jusqu'aux solutions infiniment diluées.

Il y a 10 ans à peu près, j'ai réussi à prouver et à démontrer *ad oculos* l'existence des ions (10), et je suis quand même obligé d'admettre que dans les solutions aqueuses et plus encore dans les solutions alcooliques des cristaux hydratés, les hydrates se trouvent comme tels. Quant à $SO^4Cu.5aq.$, la couleur bleue de ses solutions a été maintes fois employée comme un argument contre la théorie de la dissociation électrolytique. D'ailleurs, dans les derniers temps, Fajans (11), et après lui Ley (12) expliquent ce phénomène pour les sulfates de Cu, de Ni, de Cr^{II} etc., par la formation de cations hydratés ayant d'autres spectres d'absorption, l'anion ne portant que 1 mol. de H^2O.

Cependant, il faut croire que la question de l'existence des ions hydratés (solvatisés) n'est pas encore éclaircie et je suis persuadé que les autres hydrates des sels cristallisés de Cu, de Ni et de Co dans les solutions alcooliques et les solutions aqueuses existent comme tels. De cela je fus persuadé par les expériences suivantes sur la préparation des alcoolates obtenus à partir des sels anhydres; ainsi Cl^2Ni anhydre (jaune) et Cl^2Cu anhydre (couleur de tabac), obtenus par la dessiccation des hydrates à 105° jusqu'à poids constant (13), s'unissent avec l'éthanol, avec dégagement de chaleur, les deux solutions obtenues étant de couleur verte, tout comme les solutions alcooliques et aqueuses des deux hydrates. Quant à $Cl^2Cu.2C^2H^5OH$ il faut dire que Boedtker a déjà obtenu cet alcoolate (*loc. cit.*) en 1897, mais en vue de la formation de l'aldéhyde il trouva un contenu de C^2H^5OH relativement moindre. Etard (14),

(9) *Naturwiss*, 1929, p. 729.
(10) *Biochem. Zeit.*, 1922, t. **130**, p. 282-285 ; 1925, t. **160**, p. 288-290.
(11) *Naturwiss*, 1923, t. **2**, p. 165.
(12) *Zeit. angew. Chem.*, 1930, t. **43**, p. 321. (Référ.)
(13) Seyewetz et Brissaud, *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), t. **47**, p. 690.
(14) *C. R.*, t. **114**, p. 112 (cit. d'après Boedtker).

obtint aussi l'alcoolate de Cl^2Cu avec le méthanol. Enfin il faut dire que, d'après les observations de Boedtker, Cl^2Cu ne donne point d'alcoolate avec l'éthanol.

Il n'y a aucun doute que les solutions des cristaux hydratés des sels dans les autres alcools ci-dessus mentionnés sont aussi dissociés et conduisent le courant aussi bien que leurs solutions aqueuses, ce qui d'ailleurs résulte assez clairement des travaux de Walden (15) dès 1895, de Carrara (16), de Zelinsky et Krapiwine (17) et autres. Les expériences de déshydratation et de dissolution décrites plus haut prouvent seulement que la dissolution des sels inorganiques dans les dissolvants organiques représentent un phénomène très commun.

Enfin il faut noter que les hydrates de Cl^2Co furent, avant Potylizyne, étudiés par Bersch (18); d'après ses observations, l'hexahydrate étant conservé au-dessus de SO^4H^2, se transforme en dihydrate rouge, qui devient bleu à 35°; au refroidissement il devient rouge et fond à 86° (19), passant à une masse bleue, que Bersch croit être un isomère bleu de $Cl^2Co.2$ aq. rouge. Cela est pareil aux isomères vert et violet des sels de chrome trivalent. Pour le reste nous renvoyons le lecteur à l'original.

N° 130. — Essais de synthèse de carbures d'hydrogène sous l'effluve électrique; par MM. VOLMAR et HIRTZ.

(10.7.1931.)

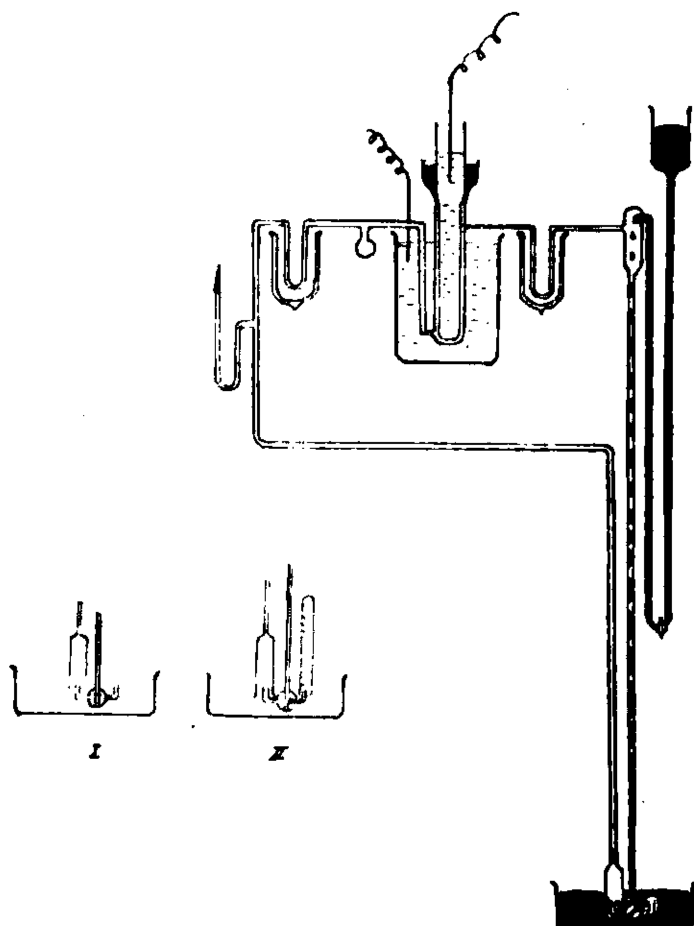
Un certain nombre de faits expérimentaux constatés au cours de l'hydrogénation des carbures d'hydrogène sous l'effluve électrique (1) nous ont fait penser qu'une combinaison directe du carbone et de l'hydrogène était possible dans ces conditions.

Nous avons essayé de réaliser cette synthèse en utilisant un dispositif qui est la copie exacte de l'effluveur de Berthelot, mais dont le tube extérieur est rodé sur son siège légèremeut évasé en entonnoir. Cette cuvette est remplie de mercure, lui-même recouvert d'une couche de paraffine liquide. On réalise ainsi un joint parfait. A la suite de l'effluveur est placée une chute de mercure, munie à son extrémité inférieure d'un robinet à trois voies :

1° En position (I) les gaz passent dans la cloche qui surmonte une des branches du robinet et retournent dans l'effluveur. On obtient ainsi une circulation continue de gaz à vitesse variable;

2° En position (II) la chute sert à extraire les gaz de l'appareil en vue de lenr analyse.

(15) WALDEN, Théories des solut. dans leur sneccess. hist. (Trad. de l'allem., Petrogr., 1921), p. 184; *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), t. **47**, p. 1-40.
(16) *Chem. Zentrabl.*, 1903, t. **2**, p. 176: *Gazz. chim. ital.*, t. **33**, p. 241-311.
(17) *Journ. physik. chim Russe*, 1896, p. 579-593.
(18) *Sitzungsber. Wien. Akad. d. Wiss*, t. **56**, p. 724 (cit. de Potylitzyne
(19) Comme on peut voir sur le tableau ci-dessus, $Cl^2Co.6$aq. fond à 86°.



L'effluveur peut être entouré d'un becher contenant de l'acide sulfurique étendu servant d'électrode extérieure, ou d'huile de vaseline permettant de le chauffer à la température de 150°. L'électrode de sortie du courant est constituée par le tube central également rempli d'acide sulfurique étendu. L'espace circulaire compris entre les électrodes est rempli de charbon et l'hydrogène y circule grâce à la chute d'une façon continue. Avant et après l'électrode sont placés des tubes en U refroidis dans des vases d'Arsonval, constituant des trappes à mercure.

L'hydrogène employé a été obtenu par voie électrolytique selon une méthode indiquée précédemment par nous (1), et titrait 99,96 0/0 d'H.

Deux variétés de *carbone* ont été utilisées :

1° du charbon de noix de coco obtenu par calcination dans un four électrique à résistance et dont la composition était la suivante :

Humidité........................	2,8 0/0
Cendres........................	3,0
Teneur en N....................	0,36

(1) Volmar et Hirtz, *Bull. Soc. Ch.*, 1931 (4), t. 49, p. 688.

2° Du charbon médicinal Merck renfermant :

Humidité.....................	20,10 0/0
Cendres......................	1,30
Teneur en N..................	0,12

Marche des expériences. — Le charbon soigneusement desséché a été introduit dans l'effluveur et chauffé pendant 8 heures, à la température de 150° tout en y faisant passer un lent courant d'hydrogène. On fait ensuite le vide par la dérivation latérale avec une trompe à vapeur de mercure. Ce vide est entretenu pendant 12 h. tout en continuant à chauffer le charbon. On laisse rentrer l'hydrogène et la même série d'opérations est répétée à trois reprises. Le charbon, malgré son grand pouvoir absorbant, semble alors être purgé de tout gaz étranger : un échantillon de gaz extrait après le quatrième balayage titrait 99,91 0/0 d'H. La pression interne s'étant fixée environ à 10-12 mm. on soude la déviation latérale à la lampe et on réalise un vide plus élevé en extrayant une certaine quantité de gaz par la chute. Un tube barométrique placé à côté de la branche verticale ascendante indique le vide qui règne dans l'appareil.

L'électrode est alors mise sous tension tout en y faisant circuler un courant d'hydrogène. Le régime gazeux est stabilisé d'après le nombre de gouttes de mercure qui tombent. La tension aux bornes de l'effluveur est constante et égale à 8000 volts.

Résultats :

Pression.

Charbon coco seul		Charbon Merk seul	
Temps	0/0 de C (2)	Temps	0/0 de C
0h..........	0	0h..........	0
1...........	0	1...........	0
2...........	0	2...........	0
3...........	0	3...........	0
4...........	0	4...........	0
5...........	Traces	10...........	0
10...........	Traces	12...........	Traces
12...........	Traces	20...........	Traces
18...........	Traces	24...........	Traces
24...........	Traces	48...........	Traces

La synthèse des carbures d'hydrogène à partir du carbone et de l'hydrogène semble donc possible, mais le très faible rendement obtenu nous a amenés à penser avec d'autres auteurs (3) qu'il s'agissait avant tout d'un phénomène de résonance photochimique, due probablement au mercure, dont la tension est déjà appréciable à la pression où nous opérons.

Nous avons voulu vérifier directement cette hypothèse, et pour

(2) Calculé en méthane.

(3) G. Poma, *Chemische Wirkung der Electrischen Entladung Gazz. Chim. Ital.* 1931 (1), t. 11.

cela sur le tube d'arrivée de l'hydrogène nous avons placé en avant de l'effluveur une petite ampoule contenant 10 gr. de mercure? Cette ampoule a été chauffée, l'effluveur contenant le charbon étant refroidi et l'hydrogène circulant rapidement. On arrive ainsi à créer un dépôt de mercure très finement divisé sur le charbon. L'électrode ainsi préparée est soumise comme précédemment à la décharge.

Pression 5 mm. de Hg.

Charbon coco + Hg		Charbon Merck + Hg	
Temps	0/0 de C	Temps	0/0 de C
0^h	0	0^h	0
1	0	1	0
2	0	2	0
3	0	3	0
4	0	4	0
5	0	5	0
6	0	6	0
7	0,03	7	0
8	0,80	8	0,08
9	0,84	9	0,02
10	0,93	10	0,98
18	0,92	18	1,02
24	0'92	24	1,04

Le mercure favorise donc la synthèse des carbures dans l'effluveur. Nous avons voulu faire la contre-épreuve c'est-à-dire éliminer aussi soigneusement que possible la présence du mercure ou de ses vapeurs du champ de la décharge électrique. Pour cela les deux tubes en U ont été refroidis dans l'air liquide :

Pression 5 mm. de Hg.

Temps	Charbon coco	Charbon Merck	Temps	Charbon coco	Charbon Merck
0^h	0	0	18^h	0	0
5	0	0	25	0	0
12	0	0			

En l'absence totale de mercure dans le champ de la décharge aucune synthèse n'est donc possible.

Influence de la pression :

Pression 2 mm. de Hg.

Temps	Charbon coco + Hg	Charbon Merck + Hg
0^h	0	0
5	0	0,02
6	0,07	0,10
7	0,14	0,16
8	0,17	0,24
12	0,29	0,34
24	0,31	0,30

Pression : vide cathodique.

Temps	Charbon coco + Hg	Charbon Merck + Hg
0h.............		
6..............	0	Traces
12..............		
18..............	2,28	3,02
24..............		
36..............	6,27	6,93
48.0............		

A très basse pression la synthèse des carbures d'hydrogène devient dont possible en présence de mercure avec un rendement de l'ordre de 7 0/0.

Cette fixation directe a été déjà réalisée par Berthelot (4) à haute température, par Bone et Jerdan (5) à 1200° et enfin par Sabatier et Senderens (6) en présence d'un catalyseur à 250°.

Ces deux derniers auteurs ont réalisé la fixation sous forme de méthane, de sorte que ce corps semble être la forme stable des carbures sous l'influence de la chaleur et à l'effluve.

Le rôle exact du mercure reste à déterminer. Il est à remarquer que la réaction n'est pas instantanée, mais elle se fait seulement à partir de la 5e ou de la 6e heure et ne devient stable que plus tard et pratiquement le phénomène se traduit par une courbe ascendante suivie d'un palier à peu près horizontal.

L'électrode tend donc à prendre peu à peu un état d'équilibre. Il est donc impossible d'admettre que le phénomène soit dû à un processus physique et nous sommes conduits à l'hypothèse d'un composé intermédiaire entre les trois éléments C, H et Hg. On peut concevoir l'existence d'un carbure ou d'un hydrure de mercure. Pour trancher la question nous avons étudié ce que devient la réaction si au lieu d'alimenter l'effluveur avec de l'hydrogène pur on y fait passer un mélange d'oxygène et d'hydrogène. La présence d'oxygène dans le mélange aura pour effet la destruction rapide de l'hydrure et une formation nulle ou très tardive de carbures.

Pression : 5 mm. de Hg.

Temps	H^2 seul	H^2 95 0/0 + O^2 5 0/0
0h..............	0	0
5..............	0	0
12..............	0,83	0
18..............	0,96	0
24..............	0,94	0
30..............	0,93	0,7

Ces résultats sont en faveur de la formation intermédiaire d'un hydrure de mercure. L'existence d'un pareil corps a déjà été signalée dans des conditions expérimentales comparables aux nôtres par d'autres auteurs (1) qui lui ont attribué la formule HgH^3.

(4) Berthelot, *Ann. Ch. Phys.*, 1868, t. **13**, p. 143.
(5) Bone et Jerdan, *Chem. Soc.*, 1867, t. **71**, p. 42.
(6) Sabatier et Senderens, *Bull. Soc. Ch.*, 1907 (4), t. **1**, p. 107.

N° 131. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. I. Considérations générales ; par M. TIFFENEAU.

(2.9.1931.)

Au cours des recherches que depuis de longues années, en collaboration avec M. Orékhoff et Mlle J. Lévy, nous avons effectuées dans le domaine des transpositions moléculaires, nous avons pu constater que dans de nombreuses réactions transpositrices la nature du produit final diffère totalement suivant que dans le produit initial, tel radical a été remplacé par tel autre (1).

L'étude systématique que nous avons entreprise de ces réactions nous a montré que l'influence ainsi exercée par les divers radicaux peut se manifester, non seulement par l'aptitude que certains d'entre eux ont à émigrer de préférence à d'autres, aptitude que nous avons désigné sans préjuger en rien de ses causes profondes, sous le nom d'aptitude migratrice; mais surtout par l'influence que ces radicaux exercent sur la stabilité de certaines liaisons voisines, notamment les liaisons avec divers substituants oxygénés tels qu'un oxhydryle ou un oxygène pontal, influence qui semble dépendre des forces de liaison unissant chacun de ces radicaux à l'atome de carbone auquel il est fixé. A ce dernier point de vue (2), les divers radicaux, du moins si on n'envisage que les termes extrêmes, paraissent se comporter suivant deux modes absolument opposés, les uns, en renforçant la stabilité des liaisons oxygénées de l'atome de carbone auquels ils sont attachés (radicaux acycliques), les autres en diminuant cette stabilité (radicaux cycliques). Ces faits peuvent être interprétés d'une manière satisfaisante si, recourant à la notion d'affinité variable, on admet que cette stabilité dépend de la valeur relative des forces de liaisons qui unissent ces radicaux à l'atome de carbone oxygéné, et que ces forces de liaison sont considérablement plus grandes pour les radicaux cycliques que pour les radicaux acycliques, ou ce qui revient au même si l'on admet que les capacités affinitaires des radicaux cycliques sont supérieures à celles des radicaux acycliques.

De tels faits ne sont pas particuliers aux réactions transpositrices. Depuis longtemps déjà, on avait remarqué que la stabilité de certains atomes ou groupemehts tels que H, Cl, OH, etc., est d'autant plus faible que le carbone sur lequel ces atomes ou groupements sont fixés est substitué par un plus grand nombre de radicaux et que ces radicaux sont plus électronégatifs. Dans le rapport présenté par nous en collaboration avec M. Orékhoff an 2e Conseil de Chimie Solvay (1925), certains de ces faits ont été exposés non seulement en ce qui concerne l'instabilité de substituants simples tels que OH (alcools tertiaires), O (oxazols,

(1) Des constatations analogues ont été faites par divers auteurs, notamment par Meerwein.

(2) Au point de vue des aptitudes migratrices on verra plus loin que les radicaux cycliques émigrent toujours de préférence aux radicaux acycliques.

oxydes d'éthylène), Cl (chlorures de benzyle substitués), mais aussi concernant la rupture de liaisons carbonées, cette rupture pouvant être influencée soit directement (dédoublement des cétones par NH^2Na), soit indirectement (dissociation des hexaaryléthanes) par la nature des radicaux présents (3).

De même nous (4) avons déjà fait observer, dès 1907, d'une part, que dans les glycols bisubstitués symétriques, la fonction alcool la plus instable est celle qui est « voisine du radical aromatique »; d'autre part, que dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène polysubstitués, l'oxygène, lors de la rupture, reste toujours fixé sur l'atome de carbone le moins substitué (5) et que, à égalité de substitutions, c'est-à-dire pour les oxydes d'éthylène symétriques, l'oxygène reste toujours fixé sur l'atome de carbone « possédant la substitution la moins électronégative, par exemple une substitution aliphatique de préférence à une substitution aromatique ».

Des constatations analogues ont été faites par Meerwein au cours de l'étude systématique, entreprise par cet auteur, de la déshydratation des pinacols (pinacones). Toutefois comme dans cette étude il s'agissait de glycols tétrasubstitués, le nombre des radicaux substituants n'entrait plus en jeu mais seulement leur nature.

Meerwein fut ainsi amené à considérer dans les divers radicaux envisagés par lui, non plus leur caractère plus ou moins électronégatif, ce qui n'apportait aucune explication rationnelle de l'influence exercée par eux sur la stabilité de l'oxhydryle du carbone adjacent, mais avant tout leurs capacités affinitaires, celles-ci étant d'autant plus fortes que l'énergie de liaison de ces radicaux avec l'atome de carbone adjacent est plus grande, d'où explication plausible de la stabilité plus faible de l'oxhydryle attaché à ce carbone (6).

Cette notion de capacité affinitaire (*Affinitätsanspruchung*) qui fut ainsi introduite par Meerwein et qui découlait des doctrines de Werner sur l'affinité variable ne semble pas avoir été appliquée par Meerwein à d'autres cas que celui des pinacols; mais déjà dans ce seul domaine elle permit à ce savant de montrer que les capacités affinitaires des radicaux aryles sont plus fortes que celles des radicaux alcoyles et que ces derniers, lorsqu'on les classe d'après leurs capacités affinitaires relatives, présentent une certaine périodicité en accord avec la théorie de l'affinité variable.

Nos recherches sur les transpositions moléculaires nous ayant conduit à étudier la déshydratation d'un grand nombre de glycols

(3) Structure et activité chimiques, GAUTHIER-VILLARS, 1926, p. 247.

(4) TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1907 (4), t. 1, p. 1218 et 1219 (en renvoi); *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 332 et 337 (en renvoi); *C. R.*, 1906, t. 143, p. 649. — PRÉVOST a formulé récemment des conclusions analogues (*Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 618).

(5) Nous avons reconnu ultérieurement qu'à côté du nombre des substitutions il faut également envisager leur nature. C'est ainsi qu'un seul radical aryle (aromatique) l'emporte toujours sur deux radicaux alcoyles autres que des méthyles.

(6) Nous avons déjà montré le fait sans en envisager la conséquence au point de vue des capacités affinitaires.

trisubstitués ainsi que l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants, nous avons pu constater que la nature des radicaux peut jouer un rôle prépondérant dans l'orientation des réactions ainsi étudiées et que la notion de capacité affinitaire peut servir à l'interprétation de ces phénomènes. Nous avons pu examiner un nombre suffisant de faits pour qu'il nous soit permis de conclure que la capacité affinitaire constitue une propriété assez constante et d'ailleurs reconnue telle par divers auteurs (7). Aussi avons-nous entrepris d'effectuer une comparaison plus étendue des divers radicaux au point de vue de leurs capacités affinitaires non seulement pour préciser cette notion en ce qui concerne les radicaux jusque-là non encore envisagés, mais aussi pour permettre une interprétation rationnelle des réactions transpositrices étudiées par nous.

Sans doute une telle étude n'est peut-être pas à l'abri de toute critique puisque pour l'appréciation de ces capacités affinitaires, toutes relatives qu'elles soient, on recourt à des méthodes dans lesquelles l'intervention présumée des capacités affinitaires repose sur une hypothèse préalable, à savoir que le phénomène observé, c'est-à-dire l'élimination de l'oxhydryle ou la rupture de l'oxygène pontal, est conditionné par la capacité affinitaire des radicaux voisins. Nous ne méconnaissons point la portée d'une telle objection, mais nous sommes d'avis que si elle comporte certaines réserves dans les conclusions, elle ne suffit point cependant à faire rejeter tout essai systématique.

Au surplus l'influence ainsi exercée par les divers radicaux envisagés n'est pas douteuse ; ce qui pourrait prêter à discussion c'est le nom même de capacité affinitaire qui a été donné à cette propriété des radicaux, ou encore l'hypothèse qui est sous-entendue, à savoir l'influence de cette capacité affinitaire sur la liaison voisine.

Un autre problème que Meerwein semble avoir laissé de côté est celui des aptitudes migratrices que cet auteur ne parait avoir envisagé ni en lui-même pour ce qui concerne les aptitudes migratrices relatives des divers radicaux (8) sauf peut être pour le rejeter, ni dans ses rapports avec les capacités affinitaires. On conçoit en

(7) Ingold (*Annual Reports*, 1928, t. **25**, p. 135) admet que dans la déshydratation des α-glycols R.CHOH.CHOH.R' et dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants, le sens dans lequel se produit l'élimination de l'oxhydryle ou la rupture de l'oxygène pontal dépend des *capacités relatives* des radicaux R et R' pour l'attraction ou la répulsion des électrons. A cet égard les radicaux se classent dans l'ordre suivant : H $<$ alcoyles $<$ aryles.

Dans un mémoire récent, paru pendant la correction de nos épreuves, MM. Prévost et Kirrmann ont abordé également le problème des capacités affinitaires, (voir ce *Bull.*, 1931, p. 1315, 1318 et 1348) ; nous n'avons pas pu dans nos divers mémoires faire état des aperçus nouveaux et multiples envisagés par ces auteurs, mais à diverses occasions, nous avons tenu à mentionner en renvoi ceux de ces aperçus qui concernent les problèmes étudiés par nous.

(8) Les prétendus faits contradictoires signalés par Meerwein avaient conduit celui-ci, avant que Nyberg les eut réfutés, à rejeter toute idée de validité « d'une règle générale concernant la facilité de migration des radicaux ». *Ann. Chem.*, 1919, t. **419**, p. 156.

effet que les aptitudes migratrices des radicaux puissent être conditionnées en grande partie par les capacités affinitaires c'est-à-dire par l'énergie de liaison de ces radicaux. A ce point de vue la question des aptitudes migratrices ne saurait être étudiée sans envisager simultanément celle des capacités affinitaires; aussi est-ce surtout à la présentation de ces problèmes que nous consacrons ce premier mémoire introductif, nous réservant de développer séparément chacune de ces questions, capacités affinitaires et aptitudes migratrices, dans deux mémoires théoriques faisant suite à celui-ci.

Avant de définir ce qu'il faut entendre par capacité affinitaire et avant de justifier l'emploi de ce mot, qui, comme bien d'autres, n'est pas sans prêter à la critique, il convient de rappeler brièvement ce que nous savons sur les liaisons entre atomes et notamment sur la notion de valence.

Après que Kekulé eut introduit dans la science chimique cette notion fondamentale de valence qui devait rendre tant de services et qui, aujourd'hui encore, avec les réserves qu'il convient de faire, reste à la base de notre nomenclature chimique, on fut tenté d'accorder à la valence un caractère de fixité absolue que l'on hésita longtemps à lui dénier.

Sans doute et notamment pour ce qui concerne les forces de liaison entre atomes, forces qui sont si essentiellement différentes qu'elles constituent une caractéristique de ces atomes ou des radicaux complexes dont ces atomes sont le support, on n'avait point osé attribuer à la valence une signification qu'elle ne pouvait avoir. Il n'en est pas de même au point de vue des rapports numériques entre atomes pour lesquels la notion de valence s'est montrée suffisante jusqu'au jour où l'étude de la réactivité des doubles liaisons et la découverte des radicaux libres prouva définitivement que, même réduite à cette simple notion de rapport numérique dans les combinaisons des atomes entre eux, elle n'est plus valable rigoureusement. Aujourd'hui, si le mot de valence a conservé en partie son sens restreint de rapport numérique suivant lequel les divers atomes se combinent entre eux, rapport dont on sait que sa fixité n'est pas absolue, il a pris d'autre part un sens plus étendu s'appliquant en général aux liens qui unissent les atomes entre eux, sans préjuger de leurs rapports en nombre on en intensité, et c'est dans ce sens très général que l'on parle de théorie électronique ou de théorie quantique de la valence.

Mais si le sens du mot valence a perdu de sa précision, les conceptions qui se rattachent au problème des liaisons entre atomes se sont considérablement développées.

C'est d'abord le concept de l'affinité entre atomes, considérée par quelques auteurs comme synonyme de valence, qui fut le premier l'objet d'une tentative d'élargissement.

Thiele reconnut en effet la nécessité de recourir à la notion d'affinité résiduelle ou de valence résiduelle, non seulement pour expliquer la grande réactivité des doubles liaisons, mais aussi pour interpréter d'une manière logique le mécanisme resté jusque-là inexpliqué des réactions d'addition sur les doubles liaisons conjuguées; grâce à cette notion nouvelle, Thiele put, dès la décou-

verte du triphénylméthyle par Gomberg, donner une explication de l'existence d'un carbone trivalent.

De son côté Werner, au début de ce siècle, étudiant d'une manière plus approfondie le problème des liaisons entre atomes, et abordant d'une manière plus générale le concept de l'affinité, fut amené, d'une part, à adopter, à côté des valences principales, l'existence de valences supplémentaires grâce auxquelles un nombre considérable de sels et de complexes non interprétables par la seule notion de valence pouvaient désormais rentrer dans le cadre général des combinaisons chimiques; d'autre part, à introduire dans la science chimique la notion si féconde d'affinité variable qui, bien que reposant sur des données théoriques, répondait dans de nombreux cas à la réalité des faits.

Ainsi la conception de Werner permettait déjà de concevoir l'influence due à la présence de certains radicaux et susceptible de modifier l'orientation ou le mécanisme de diverses réactions, Toutefois cette déduction ne fut pas tirée immédiatement ou ne fut pas systématiquement exploitée. L'attention des chimistes semble avoir été détournée de ce sujet par le problème alors si nouveau et si passionnant de la structure de l'atome qu'avait soulevé la découverte du radium et qui semblait permettre désormais de poser sur des bases solides et définitives la question des liaisons entre atomes. Peu à peu, en effet, on vit s'édifier la théorie électronique de la valence qui, pour la première lois, apportait une explication claire et logique des valences principales et des valences supplémentaires de Werner, en même temps qu'elle donnait une interprétation numérique de l'indice de coordination.

Toutefois la question des différences plus ou moins marquées que présentent les forces de liaisons entre les divers atomes n'avait point encore été généralement envisagée. Tout en expliquant d'une manière si logique, non seulement l'inertie chimique de certains éléments et la périodicité des propriétés de tous les autres éléments, mais aussi les modes de liaison entre atomes par électrovalence et par covalence (9), la théorie électronique de la valence n'était parvenue en définitive qu'à fractionner la valence de Kekulé en deux parts égales, et cette notion, quoique encore insuffisante, permit à divers auteurs (10), notamment en invoquant les semi-valences (11) d'interpréter certaines réactions et précisément diverses transpositions moléculaires.

Pour notre part, malgré des tentatives nombreuses, nous ne parvînmes pas à trouver dans cette théorie l'appui qui nous était

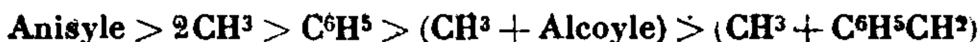
(9) A la covalence normale constituée par un doublet d'électrons formé en commun par les deux atomes on peut rattacher d'après Sidgwick (*The electronic theory of valence*, 1929; Oxford University Press, p. 109) la covalence de coordination dans laquelle le doublet est fourni par un seul des deux atomes liés.

(10) Robinson, *Mem. Manch. Phil. Soc.*, 1920, t. 64. p. 17. Un fractionnement plus grand de la valence avait déjà été admis par Schutzenberger, Thiele, Kaufmann et plus récemment par Lapworth.

(11) J. Perrin *C. R.*, 1927, t. 185, p. 557; M[me] Ramart-Lucas, *id.* p. 161 et 178.

nécessaire pour expliquer les faits que nous étudiions depuis longtemps déjà et qui concernaient non seulement les aptitudes migratrices si diverses des radicaux, mais surtout les influences si variables et plus ou moins marquées qu'exercent certains radicaux sur un grand nombre de réactions chimiques.

Comme Werner, nous constations en effet que les propriétés des radicaux se différencient à cet égard, non par des valeurs constantes, comme celles que représentent en principe les valences ou les semi-valences, mais par des valeurs plus faibles susceptibles de croître sinon d'une manière continue, du moins par degrés à peine sensibles. C'est ainsi que dans l'étude comparative des divers radicaux, en ce qui concerne l'influence que ceux-ci exercent sur la stabilité des oxhydryles des glycols $Ar.CHOH.C(OH)RR'$, nous avons pu établir la progression décroissante suivante :



$$\text{Anisyle} > 2CH^3 > C^6H^5 > (CH^3 + \text{Alcoyle}) > (CH^3 + C^6H^5CH^2)$$

dans laquelle nous voyons deux radicaux monovalents tels que deux méthyles être, au point de vue de leur influence sur la stabilité de l'oxhydryle voisin, tantôt inférieurs à un radical monovalent cyclique comme l'anisyle, tantôt supérieurs à un autre radical cyclique monovalent, comme le phényle; chacun de ces radicaux cycliques étant à son tour supérieur à deux radicaux acycliques monovalents autres que des méthyles.

Le développement que reçut la théorie électronique, notamment à la suite des idées émises par Fajans sur la déformation de l'octet, a conduit divers auteurs à admettre que les différences que peuvent présenter les forces de liaison entre deux atomes sont explicables par la position différente des noyaux de ces deux atomes par rapport au doublet de liaison. Lorsque la liaison est forte, chacun des deux noyaux se trouve rapproché du doublet commun; l'inverse se produit quand la liaison est faible. On conçoit que ce rapprochement ou cet éloignement puissent comporter des degrés progressifs expliquant très suffisamment les différences de forces de liaison et par conséquent les différences réactionnelles. Quant aux causes de ces déformations de l'atome ou de ces variations de position du noyau par rapport au doublet, on a admis qu'elles pouvaient résulter de la nature des substituants placés sur l'atome envisagé. Certains radicaux ou éléments exerceraient sur le noyau de l'atome auxquels ils sont fixés, une action attractive qui aurait pour effet d'éloigner ce noyau du doublet d'électrons par lequel l'atome considéré est uni à un autre atome, diminuant ainsi les forces de liaison avec ce dernier; de tels radicaux qui sont appelés « attractifs » ou à forte capacité affinitaire sont représentés en général par les radicaux aryles. (12). Par contre les radicaux dits « répulsifs » ou à faible capacité affinitaire, qui sont surtout représentés par les radicaux acycliques, exerceraient

(12) Cette influence se fait surtout sentir sur des substitutions labiles comme un oxhydryle ou un oxygène pontal; elle sera moins perceptible sur les liaisons entre carbones; on peut d'ailleurs supposer des degrés variés dans cette solidité de liaison.

une action exactement inverse et renforceraient les forces de liaison de l'atome considéré avec le ou les atomes voisins (13).

Ainsi la théorie électronique de la valence permet non seulement d'envisager des liaisons fortes ou faibles suivant que les noyaux de chacun des deux atomes liés sont rapprochés ou éloignés du doublet de liaison, mais encore de concevoir l'influence variable que les divers radicaux substituants peuvent exercer sur la solidité de ces liaisons.

Cette question des forces de liaisons entre atomes a été également envisagée par les protagonistes (London, Heitler, etc.) de la théorie quantique et les a conduits à une compréhension plus large de la valence chimique. Pour ceux-ci les forces d'attache entre deux atomes sont les forces échangées entre les électrons de l'un des atomes et ceux de l'autre (14). Dans les molécules polyatomiques comme H^2N-NH^2, il est possible de calculer l'énergie de liaison entre deux atomes en fonction de toutes les distances entre atomes aussi bien pour N-N que pour N-H. Ici comme dans la théorie électronique, l'énergie de liaison dépend des distances entre atomes. Quant aux causes qui conditionnent ces distances, il semble bien que la théorie quantique les envisage comme résultant en partie de l'influence des radicaux substituants puisque Heitler admet que dans le système ci-dessus, de même que dans le système -C-C-H, la liaison N-N ainsi que la liaison C-C peuvent influencer respectivement les liaisons voisines N-H ou C-H.

Quoiqu'il en soit nous pouvons conclure de ce bref exposé que les théories modernes de la valence s'accordent pour reconnaître que les énergies de liaison entre atomes présentent des différences plus ou moins considérables et que ces différences peuvent correspondre à des variations de distance interatomique qui, dans certains cas, sont mesurables et qui, le plus souvent, sont conditionnées tout au moins partiellement par la nature des radicaux ou des éléments fixés sur ces atomes.

La notion d'affinité variable apparaît donc comme une notion fondamentale; la seule question qui se pose en ce qui concerne les capacités affinitaires est de savoir si, précisément à cause de cette affinité variable, chaque radical peut véritablement se distinguer du voisin par sa capacité affinitaire; en un mot, de savoir s'il existe pour chaque radical ou pour tous les radicaux appartenant à un même groupe, une capacité affinitaire moyenne qui constituerait une caractéristique générale du groupe envisagé ou même une propriété intrinsèque relativement constante de chaque radical.

(13) Les radicaux auraient ainsi une propriété attractive ou répulsive sur les électrons périphériques de l'atome de carbone par lequel ils s'unissent à d'autres atomes et surtout sur le doublet d'électrons qui réalise cette union. Voir DUPONT, Conférence sur la covalence, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 464 ; voir également PRÉVOST et KIRRMANN, *id.*, p. 1325-1330.

(14) HEITLER, *Naturwissensch*, 1929, t. 17, p. 546; *Physik. Z.*, 1928, t. 30, p. 713; 1910, t. 31, p. 185; *Zeit. f. Elektroch.*, 1930, t. 36 p. 640.

A une telle question, seule l'expérience peut répondre et c'est précisément le but du travail que nous avons entrepris et dont nous exposons ici les résultats. Sans doute nous ne méconnaissons point que ce travail repose, nous l'avons déjà dit, sur une hypothèse qui consiste à admettre que la stabilité de la liaison -C-O-, envisagée soit dans le groupement alcool secondaire ou tertiaire CHOH ou COH, soit dans le groupement oxyde d'éthylène dépend d'une manière plus ou moins additive de certaines propriétés caractéristiques des radicaux qui sont fixés sur les atomes de carbone de ces groupements (15), propriétés qu'on a désignées sous le nom de capacités affinitaires et qui représentent toute l'affinité dont est capable un radical dans sa liaison avec l'atome qui lui sert de support.

Au surplus, nous ferons remarquer que pour mieux contrôler la valeur de cette hypothèse, nous avons tenu à ne pas nous limiter à l'étude de ce seul type réactionnel concernant la stabilité plus ou moins grande de la liaison -C-O- et se traduisant par une rupture de cette liaison oxygénée; nous avons également étudié un autre type réactionnel comportant non plus une élimination d'eau ou une rupture d'oxygène, mais un phénomène d'addition, celui de l'acide hypoiodeux, s'effectuant sur des molécules dans lesquelles la disposition des radicaux et par conséquent leur influence sont les mêmes que dans les réactions par élimination qui ont été envisagées ci-dessus.

Ici encore la réaction peut théoriquement avoir lieu dans les deux sens :



$$>CI.COH< \xleftarrow{IOH} >C:C< \xrightarrow{IOH} >COH.CI<$$

Aussi cette réaction permet-elle d'établir une discrimination entre les radicaux en ce qui concerne leur influence sur le sens de l'addition de IOH. Or dans l'étude approfondie que nous avons effectuée de ces deux types réactionnels si distincts, puisqu'ils comportent, l'un, une élimination d'eau ou une rupture d'oxygène, l'autre, une addition d'acide hypoiodeux, l'influence exercée par les très nombreux radicaux que nous avons examinés se produit toujours dans le même sens, à savoir que l'élimination de l'oxhydryle des glycols, la rupture de l'oxygène pontal des oxydes et la fixation de l'oxhydryle de IOH sur les liaisons éthyléniques se produisent toujours sur le carbone qui est porteur de certains radicaux que nous considérons comme doués de fortes capacités affinitaires, comme c'est le cas pour les radicaux aryles. Inversement la fixation de l'iode de IOH, la persistance de l'oxhydryle et le maintien de la liaison de l'oxygène pontal ont toujours lieu sur le carbone auquel sont fixés les radicaux dont la capacité affinitaire est considérée comme la plus faible à savoir les radicaux acycliques.

Cette constance quasi parfaite dans les résultats ainsi obtenus, n'est-elle pas une preuve de l'influence qu'exerçent les radicaux, influence non discutable puisque toutes les autres conditions res-

(15) Comme nous l'avons dit les propriétés des radicaux ont déjà été envisagées par divers auteurs (Meerwein, Michael, Ingold, Prévost, etc.).

tant identiques, on ne fait varier dans ces réactions que la nature des radicaux ? Une telle concordance ne devrait-elle pas lever toutes les objections, et notamment celle qui a été faite par Swarts (16) d'après qui les différences de stabilité des oxhydryles dans les pinacols ou plus exactement « les proportions suivant lesquelles se forment les deux pinacolones seraient déterminées par les vitesses relatives des deux réactions possibles, lesquelles vitesses ne sont pas nécessairement proportionnelles aux affinités mises en jeu (17) » ?

D'autre part si nous envisageons les aptitudes migratrices, nous constatons des résultats qui, pour les deux types réactionnels considérés, présentent une constance qui certes n'est point aussi parfaite que dans les résultats fournis par les capacités affinitaires, mais qui est du moins très satisfaisante. Sans doute si l'on voulait considérer l'ensemble des réactions transpositrices connues, l'on observerait des différences parfois assez considérables ; mais si l'on se limite aux quatre réactions que nous avons étudiées à ce point de vue, on peut formuler certaines conclusions très régulières dont l'une est particulièrement remarquable par sa constance à savoir que les aptitudes migratrices des radicaux aryles l'emportent toujours sur celles des radicaux alcoyles (18).

Il est curieux d'autre part de remarquer que les rapports que présentent entre eux les radicaux aryles et alcoyles au point de vue de leurs aptitudes migratrices vont exactement dans le même sens que les rapports de leurs capacités affinitaires, alors que lorsqu'on ne compare que les radicaux alcoyles entre eux, ces rapports sont inversés : ceux à faible capacité affinitaire comme le benzyle et l'éthyle possèdant les plus fortes aptitudes migratrices. On se trouve donc là en présence de faits en partie paradoxaux dont l'explication reste à fournir. A première vue on pourrait admettre que ce qui se passe pour les radicaux alcoyles est logique puisque l'on constate que les aptitudes migratrices sont d'autant plus marquées que les capacités affinitaires sont plus faibles c'est-à-dire que les liaisons sont en principe moins énergiques. Il resterait toutefois à expliquer pourquoi les radicaux cycliques plus solidement liés que les radicaux acycliques, émigrent mieux que ceux-ci. Sans doute il convient de tenir compte de la complexité du phénomène migrateur que Michael (19) s'est efforcé de mettre si

(16) Structure et activité chimique. 2e Conseil de chimie Solvay. Paris, Gauthier-Villars, 1926, p. 212, renvoi n° 3.

(17) Certains auteurs, Franzen dans la réduction des phénylhydrazines substituées (*J. prakt. Chem.*, 1918, t. 97, p. 61 et 446) et Skraup dans l'hydrolyse des benzoxazols substitués (*Ann. Chem.*, 1919, t. 419, p. 1 ; *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1030) ont constaté que les constantes de vitesse de ces réactions varient avec les radicaux substituants dans des proportions qui concordent très suffisamment avec les capacités affinitaires de ces radicaux.

(18) Ces conclusions qui ressortaient déjà de nos travaux antérieurs sur la transposition phénylique ont été ultérieurement formulées à nouveau par divers auteurs.

(19) Michael, *Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 787; Prévost et Kirrmann, *loc. cit.*, p. 1349.

nettement en évidence; mais c'est là moins une explication qu'un aveu d'ignorance. Quoiqu'il en soit, on conçoit qu'un tel problème mérite d'être étudié sur une vaste échelle en recourant, comme nous nous sommes proposé de le faire, à des réactions très diverses, mais s'appliquant à des substances présentant d'étroites analogies de structure.

Toutefois, il nous a semblé que pour exposer l'ensemble des résultats auxquels a conduit une telle étude, la meilleure méthode ne consistait point à examiner séparément chaoune des réactions, ce qui risquait de rendre confuses les conclusions à en tirer; mais bien à envisager séparément les deux problèmes ainsi posés, celui des capacités affinitaires et celui des aptitudes migratrices, et d'apporter pour chacun d'eux, quelle que soit la réaction utilisée pour les obtenir, toutes les preuves expérimentales qui en donnent la solution. Il est indispensable, eu effet, si l'on veut éviter des confusions, de séparer complètement comme nous l'avons fait dès 1922 (20) l'étude de ces deux problèmes. C'est pour avoir négligé de faire cette distinction nécessaire que la plupart des auteurs, sauf Meerwein et quelques autres, ont le plus souvent jusqu'ici confondu ce qui concerne les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices en attribuant à celles-ci ce qui revient à celles-là (21).

Nous avons donc consacré deux mémoires théoriques distincts à l'étude de chacun de ces deux problèmes. Il nous a paru toutefois nécessaire de faire précéder ces mémoires d'un autre mémoire également théorique destiné à l'étude plus spéciale de l'une des réactions utilisées par nous : celle de la déshydratation des glycols, dont le mécanisme si complexe mérite d'être examiné avec soin si l'on veut formuler des conclusions aussi sûres que possible.

On sait que les réactions que nous avons utilisées pour l'étude des problèmes exposés ci-dessus sont au nombre de cinq, deux d'entre elles pouvant d'ailleurs être confondues puisqu'elles concernent l'une la formation des iodhydrines par fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques, l'autre la déshalogénation de ces iodhydrines, ce qui permet, d'une part de connaître leur structure et par conséquent le sens de la fixation, d'autre part d'étudier les aptitudes migratrices des divers radicaux.

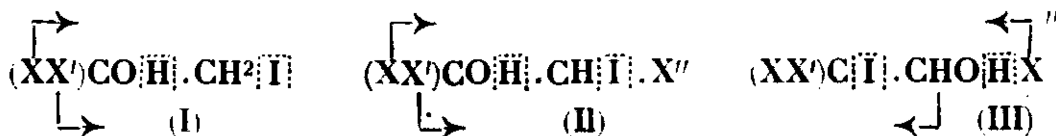
Ces cinq réactions peuvent être divisées en deux groupes.

Un *premier groupe* comprend deux réactions dans lesquelles les capacités affinitaires des radicaux ne sont relativement pas en jeu : ce sont la déshalogénation des iodhydrines et la désamination des aminoalcools correspondants; ces deux réactions permettent l'une et l'autre de comparer les aptitudes migratrices des radicaux X et

(20) Tiffeneau, Orékhoff et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 26, 525, 759; 1924, t. 35, p. 923, 1639

(21) Koopal, *Rec. Trav. Chim.*, P.-B., 1914, t. 34, p. 127 (en renvoi) Michael, *Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 806 et 807; Porter, *Molecular Rearrangements*, *Chemical Catalog Cy*, 1928. Par contre Ingold puis Bennett et Chapmann, dans leurs revues de 1928 et 1930, ont parfaitement tenu compte de cette distinction, *Annual Reports*, 1928, t. 25, p. 134; 1930, t. 27, p. 117.

X′ et, pour ce qui concerne spécialement les iodhydrines du type III, d'étudier les aptitudes migratrices comparées de H et de X″ (les radicaux ou éléments susceptibles d'émigrer sont indiqués par des flèches).



Déshalogénation des iodhydrines de glycols.



Désamination des aminoalcools.

Un *second groupe* comprend trois réactions déjà très brièvement esquissées au cours de ce mémoire. L'une comporte l'addition d'acide hypoiodeux sur les dérivés éthyléniques (XX′)C : C(X″X‴), addition pouvant s'effectuer dans un sens ou dans l'autre suivant les capacités affinitaires relatives des radicaux X, X′, X″ et X‴ (un ou plusieurs de ces radicaux peuvent être remplacés par H) :



Fixation de IOH sur (XX′)C : C(X″X‴).

Les deux autres concernent, soit la déshydratation des glycols (XX′)COH.COH(X″X‴) avec élimination privilégiée d'un des oxhydryles, soit l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants avec rupture privilégiée de l'une ou de l'autre des deux liaisons de leur oxygène pontal, ces deux phénomènes privilégiés dépendant, d'une part, des conditions réactionnelles et, d'autre part, des capacités affinitaires des radicaux X, X′, X″ et X‴.

Nous venons de dire toute la complexité que présente l'une de ces deux réactions à savoir la déshydratation des α-glycols (XX′)COH.COH(X″X‴), notamment lorsque certains radicaux sont identiques et surtout lorsque un ou plusieurs d'entre eux sont remplacés par des hydrogènes. Aussi était-il indispensable d'examiner séparément cette réaction qui fera l'objet de notre deuxième mémoire introductif. Les deux mémoires qui lui feront suite seront, comme nous l'avons dit, consacrés, l'un, à une étude critique de la question des capacités affinitaires, l'autre, à celle des aptitudes migratrices, ces deux questions étant étayées au fur et à mesure de leur développement, non seulement par les travaux déjà publiés par nous ou par divers auteurs, mais surtout par les faits expérimentaux qui ont été observés dans notre laboratoire pendant les six dernières années. L'exposé détaillé de ces travaux fera l'objet des mémoires qui seront publiés à la suite (V à XXI); les références en seront données dans nos mémoires introductifs.

N° 132. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. II. Etude générale du mécanisme de la déshydratation des α glycols et de leur transformation en composés aldéhydiques ou cétoniques : réalité de la transposition semipinacolique et de la déshydratation vinylique; non intervention nécessaire de la transposition aldéhydocétonique ; par M. TIFFENEAU, Jeanne LÉVY et P. WEILL.

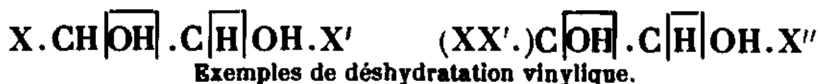
(2.9.1931.)

Parmi les réactions transpositrices permettant l'étude des aptitudes migratrices et des capacités affinitaires, la déshydratation des α-glycols mono- et polysubstitués constitue l'une des plus importantes par son intérêt théorique et par son développement expérimental; toutefois c'est aussi l'une des plus compliquées et des plus difficiles en ce qui concerne l'interprétation des résultats auxquels elle conduit. Tandis que les trois autres réactions généralement utilisées par nous dans cette étude — déshalogénation des halohydrines, désamination des aminoalcools et isomérisation des oxydes d'éthylène — ne comportent presque aucune difficulté (1) dans l'interprétation de leur mécanisme réactionnel, la déshydratation des glycols conduit à des produits dont la formation peut être expliquée par des mécanismes très divers et parfois discutables. Or, la connaissance exacte de ces mécanismes est d'une importance capitale si l'on veut en déduire des notions aussi sûres que possible concernant les capacités affinitaires des divers radicaux et leurs aptitudes migratrices. Aussi avons-nous estimé nécessaire de faire précéder nos deux mémoires théoriques sur les capacités affinitaires et sur les aptitudes migratrices d'une étude générale sur le mécanisme de la déshydratation des glycols.

Le simple examen de la formule des α glycols montre que suivant le nombre et la nature des radicaux fixés sur les deux carbones porteurs des oxhydryles, on peut se trouver en présence de molécules dissymétriquement substituées dans lesquelles l'élimination de l'eau comporte le départ privilégié de l'un ou de l'autre de ces oxhydryles, ce qui pour chaque cas implique le plus souvent un mécanisme distinct et la formation d'un ou de plusieurs produits différents. De plus, lorsqu'il s'agit d'α glycols non complètement substitués, qu'ils soient symétriques ou non, l'oxhydryle ainsi détaché peut en ce qui concerne l'atome d'hydrogène qui lui est nécessaire pour la formation de l'eau, recourir soit à l'hydrogène de l'oxhydryle voisin (déshydratation non vinylique), soit à l'hydrogène non oxhydrylique (déshydratation vinylique) lorsque le groupement alcool voisin est primaire ou secondaire.

Les formules ci-dessous fournissent quelques exemples de ces éliminations appliquées à des glycols bisecondaires et à des glycols secondaires tertiaires :

(1) L'isomérisation des oxydes d'éthylène constitue déjà une réaction plus compliquée, se rapprochant beaucoup plus de la déshydratation des α-glycols.

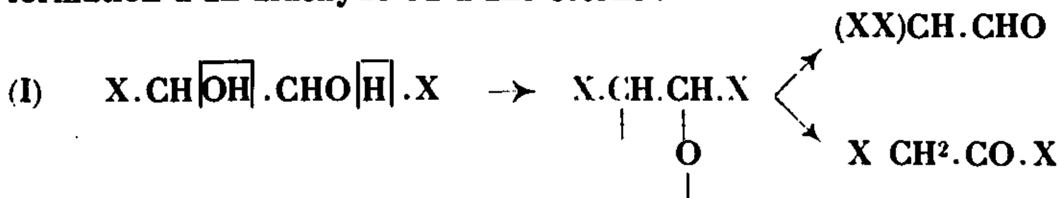

Exemples de déshydratation vinylique.


Exemples de déshydratation non vinylique.

Nous examinerons en détail ces deux types de glycols bisecondaires et secondaires tertiaires, mais seulement après avoir envisagé tout d'abord un autre cas qui est de beaucoup le plus simple, celui de glycols bitertiaires.

1° *Glycols bitertiaires.* — Il est évident que le mode de déshydratation vinylique ne saurait s'appliquer aux glycols bitertiaires ou pinacols; aussi la déshydratation de ces glycols constitue-t-elle le cas le plus simple que nous ayons à envisager et nous verrons dans les deux mémoires introductifs suivants que cette réaction est des plus précieuses, d'une part pour l'étude des *aptitudes migratrices*, notamment lorsqu'il s'agit de glycols tétrasubstitués symétriques tels que XX'C(OH).C(OH)XX' dans lesquels les deux oxhydryles sont identiques; d'autre part pour l'étude des *capacités affinitaires*, notamment lorsque l'on envisage des glycols dissymétriques tels que XXC(OH).C (OH)X'X' ou XXC(OH).C(OH)XX' dont les deux oxhydryles n'ont pas nécessairement la même stabilité et dans lesquels, suivant les capacités affinitaires relatives de X et de X', l'élimination de l'un de ces oxhydryles peut être exclusive ou prépondérante (2).

2° *Glycols bisecondaires.* — Le cas des glycols X.CHOH.CHOH.X' c'est-à-dire des glycols symétriquement bisubstitués constitue un cas plus compliqué. Même lorsque l'on n'envisage que les glycols identiquement substitués, c'est-à-dire lorsque les deux oxhydryles ont la même stabilité, notamment pour X = X' ou pour X et X' possédant les mêmes capacités affinitaires, la déshydratation peut en effet s'effectuer suivant deux mécanismes distincts, d'une part déshydratation non vinylique avec migration privilégiée soit du radical substituant, soit de l'atome d'hydrogène ce qui conduit à la formation d'un aldéhyde ou d'une cétone :



d'autre part déshydratation vinylique avec migration nécessaire (3) de l'hydrogène de l'oxhydryle vinylique :

(2) Les α glycols bisubstitués dissymétriques (XX')COH.CH^2OH n'ont presque aucun intérêt au point de vue des capacités affinitaires, leur cas a été envisagé dans notre mémoire sur le dibenzylglycol en collaboration avec M. Orékhoff (voir p. 1840).

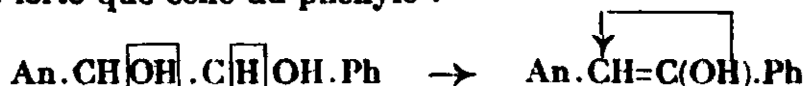
(3) En milieu aqueux, c'est-à-dire dans les déshydratations par les acides dilués, on pourrait envisager l'isomérisation vinylique comme résultant non point d'une véritable isomérisation avec migration d'H, mais ainsi que l'un de nous l'a montré autrefois, d'une fixation d'eau formant l'hydrate (XX)CH.$CH(OH)^2$ qui perdrait H^2O pour donner l'aldéhyde; dans ce cas la migration de H serait seulement apparente.



$$\text{(H)}\quad X.CH\boxed{OH}.C\boxed{H}OH.X \rightarrow X.CH{=}COH.X \rightarrow X.CH^2.CO.X$$

L'examen de ces schémas montre qu'entre ces deux mécanismes, susceptibles l'un et l'autre de donner lieu à la formation d'un produit cétonique, il n'est pas possible de décider.

Cependant, pour certains glycols bisecondaires dans lesquels X et X' sont différents, notamment pour l'anisylphénylglycol et pour le pipéronylphénylglycol, qui donnent lieu à cette formation de composé cétonique, nous avons admis le mécanisme vinylique en nous fondant, sur ce que dans la déshydratation non vinylique, la migration préférentielle et exclusive du radical cyclique est de règle ; la formation de cétone ne peut donc provenir comme en (I) d'une migration anormale de H et il faut admettre une déshydratation vinylique ; c'est pourquoi nous avons cru pouvoir préciser quel est l'oxhydryle éliminé et conclure que la capacité affinitaire de l'anisyle est plus forte que celle du phényle :



$$An.CH\boxed{OH}.C\boxed{H}OH.Ph \rightarrow An.CH{=}C(OH).Ph$$

Mais une telle conclusion n'est pas à l'abri de toute discussion, notamment si l'on admet pour la formation des cétones Ar.CH².CO.Ar' par déshydratation des glycols Ar.CHOH.CHOH.Ar', un troisième mécanisme pour lequel nous n'avons pas plus de preuves que pour les précédents et qui comporte l'isomérisation des aldéhydes suceptibles de se former intermédiairement :



$$Ar.CHOH.CHOH.Ar' \rightarrow (ArAr')CH.CHO \rightarrow Ar.CH^2.CO.Ar$$

Cette isomérisation d'aldéhydes en cétones, que nous avons coutume d'appeler *transposition aldéhydocétonique*, a été observée pour la première fois par Daniloff; elle comporte une double migration simultanée, celle de l'hydrogène du groupe CHO et celle de l'un des deux radicaux Ar et Ar'.

Daniloff, après avoir constaté tout d'abord, comme nous le verrons plus loin, que l'aldéhyde triphénylacétique se transforme par l'acide sulfurique concentré en triphényléthanone, a pu montrer (4) que les aldéhydes disubstitués (ArAr)CH.CHO sont suceptibles de s'isomériser en cétones Ar.CH².CO.Ar quand on les soumet à un chauffage prolongé avec l'acide sulfurique dilué, c'est-à-dire dans des conditions analogues à celles où les glycols Ar.CHOH.CHOH.Ar' se transforment en aldéhydes ; aussi cet auteur s'est-il demandé si dans la formation de cétones à partir de ces glycols il n'y a pas passage intermédiaire par la forme aldéhydique.

De leur côté, Mme Ramart-Lucas et M. Salmon Legagneur (5) ont observé que, dans la déshydratation de l'hydrobenzoïne provoquée en portant celle-ci à des températures élevées, ce glycol peut se transformer à volonté soit en aldéhyde $(C^6H^5)^2CH.CHO$

(4) D'après Daniloff, avec l'acide concentré et froid la transformation s'effectue très rapidement.

(5) Mme Ramart-Lucas et Salmon Legagneur, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1848.

par chauffage à 200°, soit en cétone $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^5$ par chauffage à 400° ; d'autre part, comme ces auteurs ont constaté que l'aldéhyde porté à 450° se transforme en cétone, ils croient pouvoir conclure que la transformation du glycol se fait en passant intermédiairement par la forme aldéhydique.

On conçoit qu'une telle hypothèse appliquée à tous les cas de déshydratation des hydrobenzoïnes risquerait d'enlever toute sécurité aux conclusions formulées par nous concernant la capacité affinitaire de l'anisyle déduite de la formation de *p*-méthoxydésoxybenzoïne dans la déshydratation de la *p*-méthoxyhydrobenzoïne, puisque, dans ce cas, l'élimination privilégiée de l'oxhydryle du côté de l'anisyle n'est démontréee qu'à la condition d'invoquer l'hypothèse vinylique :



tandis que dans l'hypothèse de Daniloff avec formation intermédiaire d'aldéhyde, cet aldéhyde peut provenir indifféremment de l'élimination de l'un ou de l'autre oxhydryle :



Jusqu'à présent rien ne permet d'affirmer que cet ensemble de réactions constitue bien le mécanisme de la formatioa des désoxybenzoïnes par déshydratation des hydrobenzoïnes ; un tel mécanisme est possible mais non point démontré. On pourrait en effet objecter que lorsque la déshydratation est effectuée par les acides dilués, la formation de cétone se produit plus facilement à partir de l'aidéhyde isolé qu'à partir du glycol (6), ce qui n'est pas en faveur d'une formation intermédiaire d'aldéhyde dans ia déshydratation cétonique de celui-ci ; mais c'est là une preuve insuffisante.

La seule preuve expérimentale à laquelle on pourrait songer pour démontrer qu'un tel mécanisme intermédiaire, quoique théoriquement possible, n'est pas nécessaire dans tous les cas, consisterait à étudier systématiquement la déshydratation de diverses hydrobenzoïnes susceptibles de donner lieu à la formation de désoxybenzoïnes, dans l'espoir d'en trouver au moins une pour laquelle la migration préférentielle d'un des radicaux arylés conduirait à une cétone différente de celle obtenue par la déshydratation vinylique, comme dans les schémas suivants :





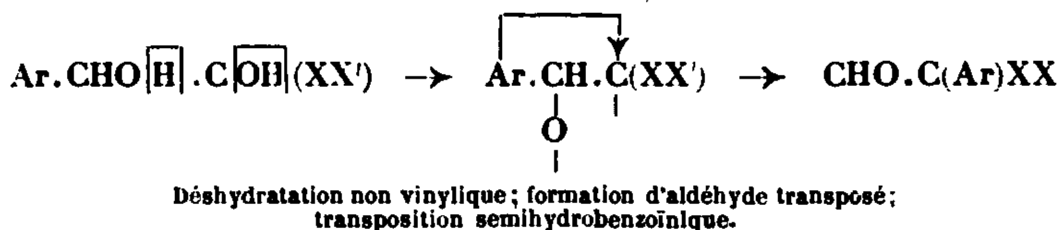
(6) Dans la préparation de l'aldéhyde diphénylacétique en déshydratant l'hydrobenzoïne par les acides dilués, DANILOFF ne signale pas la formation de désoxybenzoïne alors qu'il l'obtient par l'action des acides dilués sur l'aldéhyde. De même dans les expériences de Mme RAMART-LUCAS, l'aldéhyde doit être porté à 450° pour fournir la cétone, alors qu'il suffit pour obtenir la même cétone de porter le glycol à 400°.

Or une telle démonstration a pu être faite dans le groupe des α-glycols secondaires tertiaires de formule générale Ar.CHOH. COH(XX′) et appartenant aux deux types suivants Ar.CHOH. COH(RR′) et Ar.CHOH.COH(Ar′R) dont nous allons nous occuper plus loin (glycols secondaires tertiaires), et pour lesquels nous verrons que d'autres preuves peuvent être apportées en faveur de la transposition semipinacolique et de la déshydratation vinylique.

3° *Glycols secondaires tertiaires.* — On sait que la déshydratation de ces glycols peut s'effectuer par trois mécanismes distincts. *a*) Par les deux mécanismes envisagés ci-dessus pour la déshydratation des glycols bisecondaires (vinylique et non vinylique), mécanismes qui comportent tous deux l'élimination préférentielle de l'oxhydryle tertiaire :

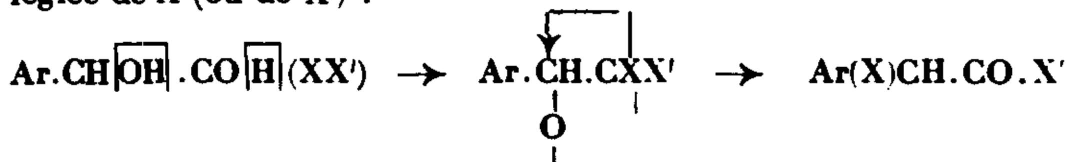


Déshydratation vinylique; formation de cétone non transposée.



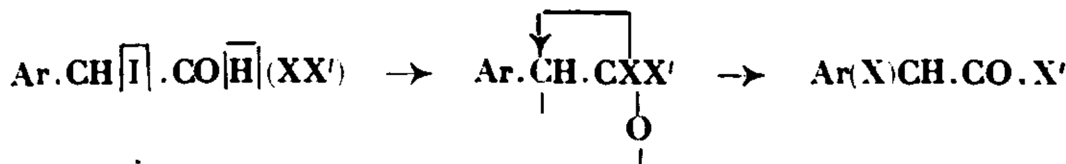
Déshydratation non vinylique; formation d'aldéhyde transposé; transposition semihydrobenzoïnique.

b) Par un mécanisme tout différent comportant l'élimination de l'oxhydryle secondaire, avec formation d'une cétone transposée (transposition semipinacolique) résultant d'une migration privilégiée de X (ou de X′) :

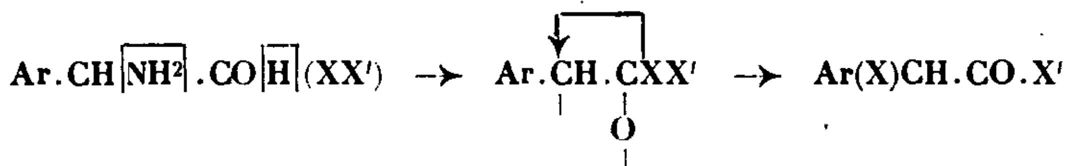


Déshydratation par élimination de l'oxhydryle secondaire : formation de cétone transposée transposition semipinacolique.

Cette curieuse réaction de déshydratation par élimination de l'oxhydryle secondaire découverte par Orékhoff en 1919, puis généralisée dans les années suivantes par Tiffeneau et Orékhoff, a été désignée par ces auteurs sous le nom de transposition semipinacolique. Elle ne s'applique pas seulement à la déshydratation des glycols secondaires tertiaires ci-dessus, mais encore à l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants et surtout à deux réactions où son mécanisme est d'une évidence indiscutable : la déshalogénation des iodhydrines Ar.CHI.COH(XX′) et la désamination des aminoalcools Ar.CH(NH^2).COH(XX′) :



Déshalogénation semipinacolique des iodhydrines.



Désamination semipinacolique des aminoalcools.

Dans ces réactions, qui s'effectuent tontes suivant le type semipinacolique, les produits obtenus sont d'une structure identique; aussi la réalité de la transposition semipinacolique ne semble-t-elle pas pouvoir être mise en doute.

On pouvait toutefois se demander si cette transposition semipinacolique, si évidente pour les iodhydrines et pour les aminoaicools, s'applique d'une manière aussi certaine aux arydialcoylglycols Ar.CHOH.COH(XX)', car dans ce cas cette transposition implique l'élimination de l'oxhydryle secondaire qu'on avait considéré généralement jusqu'ici comme plus stable que l'oxhydryle tertiaire, mais dont nous admettons au contraire qu'il peut, sous l'influence des radicaux à forte capacité affinitaire, devenir moins stable que l'oxhydryle tertiaire. On voit quelle importance capitale avait pour nous au point de vue théorique cette question de la transposition semipinacolique des aryldialcoylglycols. Or dans deux mémoires publiés en 1917 et en 1919, et dont nous ne prîmes connaissance que quelques années plus tard, le chimiste russe Daniloff apportait des faits qui semblaient devoir mettre en doute la réalité de la transposition semipinacolique dans le cas des glycols Ar.CHOH. COH(XX') et par conséquent faire rejeter l'hypothèse de l'élimination préférentielle de l'oxhydryle secondaire si importante pour nos idées théoriques.

Daniloff, en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'aldéhyde triphénylacétique $(C^6H^5)^3C.CHO$ constata (7) une transposition nouvelle, la *transposition aldéhydocétonique*, consistant dans la transformation de cet aldéhyde en une cétone isomère $(C^6H^5)^2$. $CH.CO.C^6H^5$ qui est précisément identique à celle obtenue par déshydratation sulfurique directe du triphénylglycol. La même constatation fut faite avec un aldéhyde du type (ArAr)XC.CHO, notamment l'aldéhyde diphénylcyclohexylacétique dans lequel X est un cyclohexyle (8), qui s'isomérise en la même diphénylcyclohexyléthanone $(C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^{11}$ que celle qui se forme dans des conditions expérimentales identiques à partir de la cyclohexylhydrobenzoïne.

Ces réactions de transposition aldéhydocétonique furent bientôt confirmées par l'un de nous en collaboration avec M. Orékhoff (9) à la fois pour les aldéhydes trisubstitués du type $Ar^2(R)C.CHO$

(7) Daniloff, *J. Soc. Ch. Russe.*, 1917, t. **49**, p. 282; *ibid.*, 1919, t. **51**, p. 97.

(8) Daniloff, d'après *J. Soc. Phys. Chim. Russe.*, 1925, t. **59**, p. 347; Danilof et Vénus Danilova, *id.*, 1926, t. **58**, p. 129. Toutefois dans ce cas il y a formation des deux cétones possibles.

(9) M. Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 57.

et du type $Ar(R)^2C.CHO$; elles furent dans la suite complétées par nous dans d'autres cas appartenant à des séries diverses.

Les premiers résultats auxquels conduisit cette étude permirent de constater une concordance constante entre les produits que fournit la déshydratation des glycols par l'acide sulfurique concentré et ceux qu'on obtient dans l'isomérisation des aldéhydes correspondants lorsqu'on les soumet à l'action du même réactif. Aussi pouvait-on se demander si dans tous les cas où la déshydratation des glycols Ar.CHOH.COH(XX) par l'acide sulfurique concentré parait s'effectuer avec transposition semipinacolique c'est-à-dire par départ de l'oxhydryle secondaire, il n'y a pas plutôt « formation intermédiaire d'aldéhyde », par départ de l'oxhydryle tertiaire et transposition semihydrobenzoïnique, puis isomérisation transpositrice de cet aldéhyde en cétone (par deux transpositions successives).

A la vérité, le problème ainsi présenté n'est pas correctement posé car la formation intermédiaire d'aldéhyde paraît dans la plupart des cas peu vraisemblable. On conçoit en effet que dans l'hypothèse d'une transposition aldéhydocétonique, les expressions de « formation intermédiaire d'aldéhyde » ou de « passage par la forme aldéhydique » auxquelles on a communément recours ne sauraient correspondre à la réalité des faits. Même lorsqu'il s'agit de la transformation des glycols en cétones par la chaleur, il n'est pas possible d'affirmer qu'aux températures élevées qui sont utilisées pour cette réaction, ce soit l'aldéhyde lui-même qui se produise transitoirement plutôt qu'une forme intermédiaire, commune ou non à l'aldéhyde et à la cétone. Cela est encore plus évident lorsqu'on envisage la déshydratation des glycols par l'acide sulfurique concentré. Au sein d'un tel réactif, dans lequel, avec plus ou moins de facilité, les glycols se dissolvent complètement en donnant lieu à des phénomènes d'halochromie qui disparaissent par affusion d'eau, on ne saurait parler de la formation intermédiaire d'aldéhydes. Daniloff lui-même, dans un de ses mémoires (8), reconnaît que c'est dans les combinaisons du glycol avec le réactif qu'il faut chercher la forme intermédiaire qui doit être prise en considération pour l'explication de ces phénomènes.

Ce qu'il convenait donc de rechercher, ce n'est pas de savoir s'il y a réellement formation intermédiaire d'aldéhydes, ce qui dans bien des cas est improbable, mais bien plutôt si à un moment quelconque le processus réactionnel ou les formes intermédiaires sont communes aux deux réactions présumées, soit qu'on envisage les conditions expérimentales, soit surtout qu'on considère la nature des produits de la réaction.

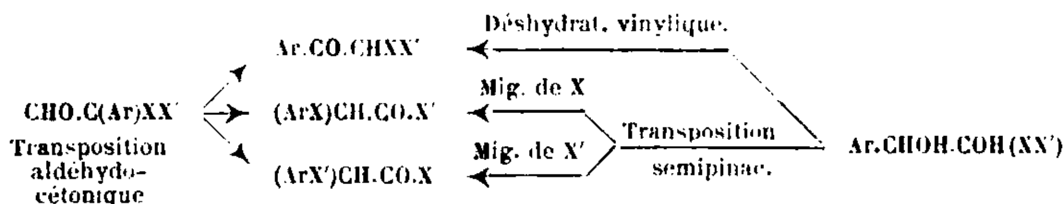
Il importait donc d'étudier avec le plus grand soin ces deux réactions de déshydratation des glycols et d'isomérisation des aldéhydes qui en dérivent, à la fois en ce qui concerne les conditions expérimentales et la nature des produits formés ; peut-être pouvait-on ainsi espérer observer des différences telles qu'il soit possible de dissocier sûrement ces réactions et d'attribuer à chacune la part qui lui est propre.

Une des premières constatations que nous eûmes l'occasion de faire concernait les discordances qu'on observe dans les influences

réactionnelies, celles-ci comportant pour l'isomérisation des aldéhydes des conditions plus énergiques que pour la transformation des glycols. Toutefois ces discordances étaient insuffisantes pour entraîner la conviction. Bientôt deux autres constatations entièrement décisives permirent cette fois de tirer des conclusions définitives en faveur de la transposition semipinacolique. L'une faite par nous, concernait les différences manifestes constatés entre les produits formés dans les deux réactions ; l'autre, faite par Mc Kenzie concernait la conservation du pouvoir rotatoire dans les cétones obtenues à partir des glycols actifs, ce qui n'est pas possible dans l'isomérisation aldéhydocétonique, et ne peut s'expliquer que dans la transposition semipinacolique.

Ainsi se trouvait définitivement exclue dans ces cas et probablement dans beaucoup d'autres, l'hypothèse de l'intervention nécessaire d'une double transposition semihydrobenzoïnique et aldéhydocétonique et, par suite, irréfutablement établi le mécanisme semipinacolique de la déshydratation des aryldialcoylglycols sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Toutefois ce n'est pas seulement la transposition semipinacolique des glycols qui pouvait ainsi être mise en cause, mais également leur déshydratation vinylique. On conçoit, en effet que suivant que dans l'aldéhyde Ar(XX')C.CHO soumis à l'isomérisation, c'est l'un des radicaux Ar, X ou X' qui émigre, on puisse obtenir non seulement l'une ou l'autre des deux cétoues provenant de la transposition semipinacolique déjà envisagée ci-dessus, mais aussi la cétone pouvant se former par déshydratation vinylique du glycol.

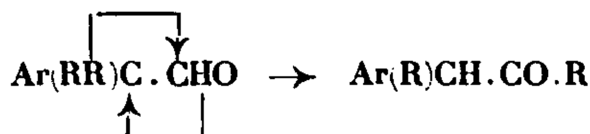


Or nous eûmes précisément l'occasion de rencontrer un alcoyldiarylglycol pour lequel la cétone formée dans la déshydratation par l'acide sulfurique concentré (type vinyiique présumé) est différente de celle formée par l'action du même réactif sur l'aldéhyde obtenu lui-même à partir de ce glycol par transposition semihydrobenzoïnique sous l'influence de l'acide dilué. Ainsi, comme dans le cas précédent, se trouvait exclue l'hypothèse de la double transposition semihydrobenzoïnique et aldéhydocétonique, alors que la réalité de la déshydratation vinylique était irréfutablement établie.

Nous nous proposons d'exposer dans ce mémoire théorique les diverses réactions qu'on trouvera éparses dans les mémoires expérimentaux ci-après et qui nous ont permis de formuler ces conclusions. Nous envisagerons tout d'abord les divers glycols qui permettent, soit par la structure de leurs produits de déshydratation, soit par la conservation de leurs propriétés optiques au cours de cette déshydratation, d'établir la réalité de la transposition semipinacolique, puis un glycol dont la déshydratation permet de conduire aux mêmes conclusions concernant la déshydratation vinyiique.

I. — Réalité de la transposition semipinacolique dans la déshydratation des aryldialcoylglycols.

Parmi les nombreux aryldialcoylglycols Ar.CHOH.COH(RR′) étudiés par nous et dont la déshydratation, soit par la chaleur. soit par l'acide sulfurique concentré ou dilué, peut conduire tantôt aux aldéhydes Ar(RR)C.CHO par transposition semihydrobenzoïnique, tantôt aux cétones Ar(R)CH.CO.R par transposition présumée semipinacolique, le plus grand nombre (10) permettent de constater que les cétones ainsi formées sont identiques aux cétones obtenues par transposition aldéhydocétonique des aldéhydes Ar(RR)C.CHO par l'acide sulfurique concentré :



Par contre un certain nombre fournissent des cétones qui sont différentes de celles provenant des aldéhydes isomères soit par leur structure, soit, dans le cas où l'on est parti de glycols actifs, par leur activité optique. Nous examinerons successivement ces deux cas.

1° ***Non identité des cétones formées par la déshydratation des aryldialcoylglycols et par l'isomérisation des aryldialcoylacétaldéhydes.*** — Cette non identité a pu être constatée pour trois glycols formulés dans le tableau ci-après en recourant à un même réactif, l'acide sulfurique concentré à froid. Sous l'influence de ce réactif les trois glycols de ce tableau se déshydratent en donnant les cétones Ar(R′)CH.CO.R alors que dans les mêmes conditions les aldéhydes Ar(RR′)C.CHO donnent naissance à des cétones qui diffèrent des précédentes soit par la position du carbonyle Ar.CO.CH(RR′) (deux premiers cas), soit par les positions relatives des radicaux R et R′ notamment Ar(R)CH.CO.R′ (troisième cas).

Tableau montrant la non identité des cétones obtenues en traitant par SO^4H^2 concentré les aryldialcoylglycols et les aryldialcoylacétaldéhydes.

Glycols et aldéhydes utilisés	Cétones obtenues	Nature de la transposition
o-An.CHOH.COH$(CH^3)^2$ .... *o*-Anisyldiméthylglycol (11).......	*o*-An(CH^3)CH.CO.CH^3 .... *o*-Anisyl-2-butanone	Semipinacolique
o-An$(CH^3)^2$.C.CHO .... *o*-Anisyldiméthylacétaldéhyde	*o*-An.CO.CH$(CH^3)^2$ .... *o*-Anisoyl-isopropane.............	Aldéhydocétonique
m-An-CHOH.COH$(CH^3)^2$ .... *m*-Anisyldiméthylglycol (11).......	*m*-An.(CH^3)CH.CO.CH^3........... *m*-Anisyl-2-butanone-3...........	Semipinacolique
m-An.$(CH^3)^2$C.CHO.............. *m*-Anisyldiméthylacétaldéhyde....	*m*-An.CO.CH$(CH^3)^2$............... *m*-Anisoyl-isopropane............	Aldéhydocétonique
p-An.CHOH.COH$(CH^3)C^2H^5$ .... *p*-Anisylméthyléthylglycol (12)....	*p*-An(C^2H^5)CH.CO.CH^3............ *p*-Anisyl-3-pentanone-4..........	Semipinacolique
p-An$(CH^3)(C^2H^5)$C.CHO .... *p*-Anisylméthyléthylacétaldéhyde .	*p*-An(CH^3)CH.CO.C^2H^5 .... *p*-Anisyl-2-pentanone-3..........	Aldéhydocétonique

(10) Daniloff, *loc. cit.* — Tiffenbau et Orékhoff, *loc. cit.*
(11) Jeanne Lévy et Pernot, ce *Bulletin*, 1931, p. 1727 à 1730.
(12) Jeanne Lévy et Weill, *C. R.*, 1927, t **185**, p. 135. — Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1801.

2° *Activité optique des cétones obtenues à partir de certains aryldialcoylglycols actifs.* — On conçoit que dans la formation de cétones par déshydratation semipinacolique des glycols optiquement actifs, l'activité optique puisse persister, tandis que si ces cétones résultaient d'une double transposition semihydrobenzoïnique et aldéhydocétonique il y aurait passage par une forme intermédiaire aldéhydique ou par une forme d'addition de celle-ci nécessairement dénuée d'activité optique, et les cétones obtenues seraient inactives.

Dès 1923, nous avions vainement tenté de réaliser cette réaction avec le phényldiéthylglycol actif. Elle a été réalisée avec un plein succès par Mc Kenzie et Roger (13); en soumettant à la déshydratation par SO^4H^2 concentré à froid, le phényldibenzylglycol C^6H^5.CHOH.COH$(C^7H^7)^2$, ces auteurs ont obtenu une cétone active, la triphényl-1.3.4-butanone $C^6H^5(C^6H^5CH^2)$CH.CO.$CH^2.C^6H^5$.

Ainsi se trouve irréfutablement démontré le mécanisme semipinacolique de la formation des cétones Ar(R)CH.CO.R′ par déshydratation des aryldialcoylglycols et, par là même, définitivement exclue pour les cas envisagés, l'hypothèse d'une double transposition semihydrobenzoïnique et aldéhydocétonique.

3° *Discordances dans les conditions expérimentales de la déshydratation des arylalcoylglycols et de l'isomérisation des aryldialcoylacétaldéhydes.* — Dans les deux paragraphes précédents, nous avons envisagé des aryldialcoylglycols racémiques ou actifs, dont la déshydratation sulfurique conduit à des produits cétoniques qui sont différents par leur structure ou par leur activité optique de ceux que fournit l'isomérisation des aryldialcoylacétaldéhydes correspondants, lorsque ceux-ci sont soumis à l'action du même réactif, l'acide sulfurique concentré à froid. Or dans les cas où la déshydratation des aryldialcoylglycols et l'isomérisation des aldéhydes correspondants fournit les mêmes produits cétoniques, on peut constater dans ces deux réactions, des discordances très typiques dans les conditions opératoires et qu'on observe surtout en opérant comme nous allons l'exposer ci-après soit par l'acide sulfurique dilué, soit par la chaleur.

a) *Action de l'acide sulfurique dilué.* — Les deux glycols ci-dessous, soumis à l'action de l'acide sulfurique dilué à chaud, fournissent soit des cétones, soit des mélanges d'aldéhyde et de cétone, tandis que les aldéhydes qui en dérivent ne subissent aucune transformation lorsqu'ils sont traités dans les mêmes conditions.

Le *phénylméthyléthylglycol*, chauffé à l'ébullition pendant 1/2 heure avec l'acide sulfurique dilué à 30 0/0, fournit un mélange de phényl-3-butanone-2 et de phényléthylpropanal (14) alors que cet aldéhyde traité dans les mêmes conditions se polymérise. Si on prolonge l'ébullition du glycol, la quantité d'aldéhyde diminue et finit par disparaître sans qu'il y ait augmentation du produit cétonique.

(13) Mc Kenzie et R. Roger, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 272.

(14) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1113; Jeanne Levy et Tabart, *Bull. Soc. chim.*, 1931, p. 1787.

L'anisylméthyléthylglycol (15) par l'acide concentré, donne naissance à une cétone l'anisyl-3-butanone-2, alors que l'aldéhyde obtenu à partir de ce glycol par l'action de l'acide dilué, reste intact lorsqu'on le soumet de même à l'action de l'acide concentré.

b) *Action de la chaleur.* — Un certain nombre de *glycols* (16) à savoir d'une part, le phénylméthyléthylglycol et le phényldibenzylglycol (17) et d'autre part, tous les anisyldialcoylglycols déjà étudiés (18) (anisyldiméthyl. anisyldiéthyl, anisyldipropyl, anisylméthyléthyl, anisyléthylpropyl, anisylphényléthyl- et anisyldibenzylglycols) fournissent uniquement des cétones par distillation, alors que la plupart des *aldéhydes trisubstitués* formés dans certaines conditions à partir de ces glycols et isolés à l'état pur, ne se transforment pas lorsqu'on les porte à la même température : ces aldéhydes ne s'isomérisent que sous l'influence de températures beaucoup plus élevées. Nous avons pu notamment constater que pour transformer l'anisylméthyléthylacétaldéhyde en cétone isomère il faut porter cet aldéhyde à 450° et prolonger l'action de la chaleur en faisant parcourir à sa vapeur un long tube empli de terre d'infusoires et chauffé à cette température alors que l'anisylméthyléthylglycol, dont cet aldéhyde dérive, se déshydrate pour donner la même cétone dès la température de 260°.

II. — Réalité du mécanisme vinylique dans la déshydratation du dianisylméthylglycol.

Nous avons exposé plus haut que la déshydratation des aryldialcoylglycols Ar.CHOH.COH(XX') peut conduire à trois cétones isomères dont l'une Ar.CO.CH(XX') peut résulter de l'isomérisation du vinylique tertiaire intermédialrement formé :



Ar.CHOH-COH(XX') ⟶ Ar.C(OH) : C(XX') ⟶ Ar.CO.CH(XX')

Toutefois, nous avons montré qu'on pouvait également expliquer cette formation par une double transposition : semihydrobenzoïnique et aldéhydocétonique. Pour décider entre ces deux mécanismes, nous ne pouvions que nous en remettre au hasard, espérant, par l'étude d'un grand nombre de glycols du type ci-dessus, en trouver certains dont la déshydratation conduirait à une cétone différente de celle que produit l'isomérisation aldéhydocétonique de l'aldéhyde correspondant. Nous n'avons trouvé qu'un cas unique celui d'un alcoyldiarylglycol, le di-*p*-anisylméthylglycol,

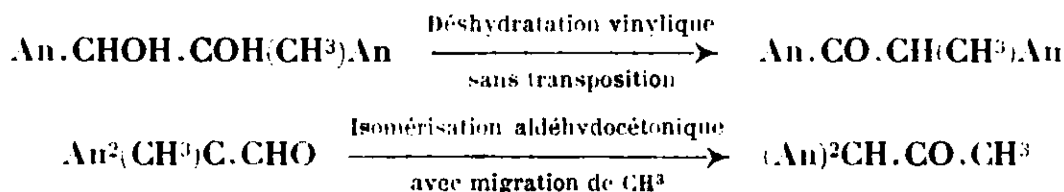
(15) Paul Weill, *Bull. Soc. chim.*, 1931, p. 1801.

(16) Il en est de même d'un certain nombre d'oxydes d'aryldialcoyléthylène qui s'isomérisent sous l'influence de la chaleur en des produits cétoniques qu'on ne peut obtenir à partir des aryldialcoylacetaldéhydes correspondants qu'à condition de les porter à des températures beaucoup plus élevées provoquant le plus souvent leur polymérisation.

(17) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy cités par Mc Kenzie et Gow, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 713.

(18) P Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1795 et 1811.

qui, par l'acide sulfurique concentré se transforme sans transposition en anisoyl-anisyléthane, alors que, par le même réactif, le dianisylméthylacétaldéhyde, se transforme en dianisyl-1.1-propanone-2 par migration du méthyle.



Cette formation de deux produits distincts démontre d'une manière irréfutable que la déshydratation du di-*p*-anisylméthyglycol s'effectue bien suivant le mécanisme vinylique. Sans doute il s'agit là d'un cas unique, mais celui-ci est suffisamment probant pour qu'il soit inutile de chercher à en réaliser d'autres.

A la vérité, cette démonstration n'a pas, au point de vue des capacités affinitaires et surtout des aptitudes migratrices, la même importance que la démonstration faite plus haut concernant la réalité de la transposition semipinacolique; mais elle présente un réel intérêt théorique et, dans certains cas même, elle permet de comparer avec sécurité les capacités affinitaires de certains radicaux cycliques (19).

N° 133. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. III. Etude d'ensemble des capacités affinitaires; par M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY.

(29.9.1931.)

L'étude d'ensemble que nous nous proposons d'exposer dans ce mémoire comprend les résultats des travaux récemment effectués par nous et par nos collaborateurs concernant les capacités affinitaires des radicaux organiques; nous y avons joint dans la plupart des cas nos travaux antérieurs et ceux des divers auteurs dont les recherches se rattachent aux nôtres.

Nous rappellerons tout d'abord que la capacité affinitaire d'un radical peut être envisagée comme représentant l'affinité (1) que

(19) Tiffeneau et Ouékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 481. — Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 1510.

(1) La nature de l'affinité n'a pas été envisagée dans cette définition: elle peut être considérée comme la résultante d'un certain nombre de facteurs de différentes natures dont on peut admettre que l'un ou l'autre puisse intervenir d'une manière prépondérante suivant les radicaux comparés et les conditions expérimentales. Nous ajouterons que la notion de capacité affinitaire a été combattue par divers auteurs, notamment par Hückel (*Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Leipzig, t. **2**, p. 303, 1931) qui n'admet pas le postulat que comporterait, d'après lui cette notion, à savoir que l'affinité est une constante de l'atome ainsi que par Goldschmidt et Renn (*D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 633), qui ont signalé les contradictions expérimentales. — Prévost et Kirrmann (*loc. cit.*, p. 1318) admettent la notion de capacité affinitaire au point de vue expérimental et comme valeur pratique, mais ils la discutent au point de vue théorique.

ce radical est capable d'échanger avec l'atome auquel il est lié. Bien que cette affinité ne soit pas nécessairement employée tout entière à la liaison, les seules méthodes qui ont permis jusqu'ici de l'évaluer approximativement consistent soit à déterminer la solidité de cette liaison, soit, mieux encore, à examiner l'influence que celle-ci exerce sur les liaisons voisines.

On conçoit qu'une telle évaluation ne puisse être que relative, puisqu'on la réalise par comparaison tantôt directe, tantôt indirecte entre plusieurs radicaux. Cependant, toute relative que soit cette évaluation, on ne doit pouvoir parler de capacité affinitaire d'un radical que si celle-ci représente une valeur suffisamment constante. Or le principe de l'affinité variable nous permet de prévoir, comme l'expérience le montre, des écarts appréciables susceptibles dans certains cas de rendre difficile l'appréciation de la capacité affinitaire d'un radical, notamment par rapport à des radicaux très voisins ou à des radicaux isomères. Néanmoins si l'on compare des radicaux appartenant à des séries très différentes, ou encore si, dans une même série, l'on envisage les termes extrêmes c'est-à-dire ceux qui présentent les différences les plus marquées, on peut être amené, comme nous le verrons plus loin, à formuler des conclusions très satisfaisantes permettant, non seulement d'envisager d'une part, des radicaux à fortes capacités affinitaires, comme ceux de la série cyclique, d'autre part, des radicaux à faibles capacités affinitaires comme ceux de la série acyclique, mais aussi d'établir entre les radicaux de chacune de ces séries des classements par capacités affinitaires croissantes, voire même apprécier les capacités affinitaires d'un radical non plus seulement par rapport à un autre, mais par rapport à deux radicaux associés.

Ainsi définie et déterminée, la notion de capacité affinitaire peut, non seulement, servir de thème permettant de poursuivre des recherches expérimentales destinées à en démontrer le bien fondé, mais aussi constituer une base solide pour l'interprétation des propriétés des composés organiques. On sait que cette notion qui découle des travaux de Werner sur l'affinité variable est relativement récente. Elle a été précisée par Meerwein à l'occasion de son travail sur les transpositions pinacoliques et c'est à ce savant que nous devons le nom qui semble avoir prévalu parmi les divers autres termes proposés : capacité de valence (Werner), capacité de saturation (Orékhoff), besoin de valence (von Auwers).

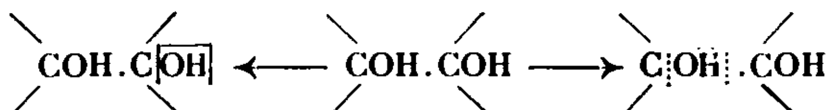
Comme l'un de nous l'a exposé, en 1925, dans un rapport rédigé avec M. Orékhoff les capacités affinitaires des radicaux ont été déterminées par un très grand nombre de méthodes dans lesquelles on examine, soit la facilité avec laquelle le radical envisagé se détache, soit l'influence que ce radical exerce sur la stabilité des liaisons voisines. C'est à cette dernière méthode que nous avons recouru en mettant à profit trois réactions dont nous avons entrepris l'étude à l'occasion de nos recherches sur les transpositions moléculaires.

Ces trois réactions qui comportent, l'une, un phénomène d'addition, et les deux autres, des phénomènes d'élimination ou de rup-

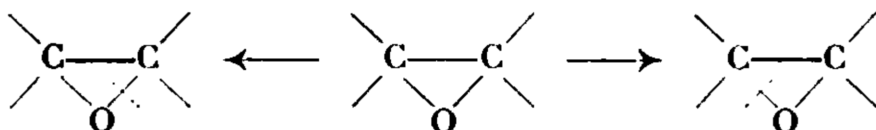
ture, sont effectuées toutes trois sur un système simple constitué par deux atomes de carbone -C-C- sur lesquels se trouvent fixés divers groupements ou atomes dont les aptitudes réactionnelles sont susceptibles d'être modifiées sous l'influence de radicaux que l'on peut substituer sur ces deux atomes, notamment lorsque l'on fait varier ces radicaux, soit en nombre (un à quatre), soit en nature (cycliques, acycliques, hydrocycliques, linéaires, ramifiés).

Ces réactions (2) qui peuvent s'effectuer suivant les deux modalités distinctes schématisées ci-après, sont les suivantes :

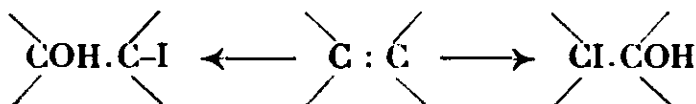
1° Déshydratation des glycols par élimination de l'un ou l'autre des oxhydryles :



2° Isomérisation des oxydes d'éthylène avec rupture de l'oxygène pontal dans un sens ou dans l'autre :



3° Addition d'acide hypoiodeux sur la liaison éthylénique >C : C< avec fixation possible de l'atome d'iode et de l'oxhydryle dans deux sens opposés :



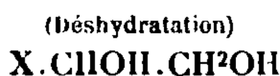
On conçoit que le sens dans lequel se produisent ces différentes réactions ne peut être déterminé qu'après une étude approfondie et sûre de la structure des produits obtenus. Cette étude dont l'importance est capitale, est d'autant plus difficile que, d'une part, les deux réactions peuvent chevaucher simultanément et, d'autre part, de ce qu'un grand nombre de ces réactions sont accompagnées de migrations moléculaires qui nécessitent une attention toute particulière pour l'interprétation des résultats.

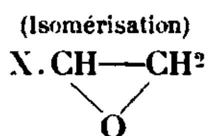
Nous nous proposons, dans ce mémoire introductif, d'exposer la plupart des faits nouveaux dont l'étude a été réalisée dans notre laboratoire et dont la description détaillée fera l'objet de mémoires

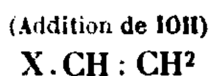
(2) Une quatrième réaction a été envisagée par nous dans notre étude des transpositions moléculaires, à savoir la désamination de certains aminoalcools >COH.C(NH^2)<, mais dans ce cas, la fixation des groupes OH et NH^2, puis la désamination se font dans des conditions telles que la nature des radicaux substituants et leur capacité affinitaire n'interviennent pas dans ces réactions. Par contre, l'étude de la désamination de ces aminoalcools présente un grand intérêt au point de vue des aptitudes migratrices. Nous en ferons état dans notre quatrième mémoire.

individuels publiés à la suite de celui-ci ; nous y joindrons, autant que possible, la plupart des faits déjà connus. Pour la clarté de l'exposition et pour mieux saisir l'influence des divers radicaux, nous grouperons ces faits, d'une part, d'après le nombre croissant des radicaux substituants et, d'autre part, dans chacun des groupes de dérivés mono, di, tri et tétra-substitués d'après la nature cyclique ou acyclique de ces radicaux. Cette étude comprendra donc les dérivés suivants, dans lesquels X, X′, X″ et X‴ représentent des radicaux soit cycliques ou aryles (Ar) soit acycliques ou alcoyles (R).

I. — *Dérivés monosubstitués.*



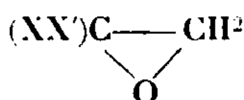




II. *Dérivés disubstitués* :

a) *Dissymétriques* :

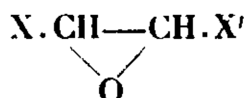






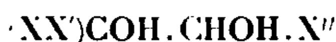
b) *Symétriques* :

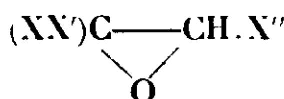






III. *Dérivés trisubstitués* :

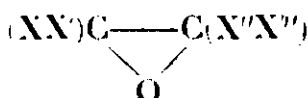






IV. *Dérivés tétrasubstitués* :



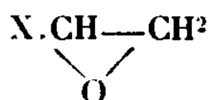




Premier groupe.

Dérivés monosubstitués.







I. — Dérivés alcoylés.

Jusqu'ici il n'a été étudié dans ce groupe qu'un très petit nombre de dérivés dans lesquels X est un radical *acyclique* et seulement en ce qui concerne la déshydratation des glycols R.CHOH.CH²OH

et l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants. Dans les deux cas publiés concernant des glycols ($R = CH^3$ et iC^3H^7), la réaction peut, suivant les conditions opératoires, avoir lieu dans les deux sens :



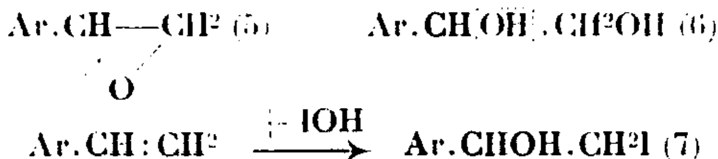
$$R.CO.CH^3 \overset{(II)}{\longleftarrow} R.CHOH.CH^2OH \overset{(I)}{\longrightarrow} R.CH^2.CHO$$

Pour $R=CH^3$ (3), elle a lieu seulement dans le sens (I) lorsqu'on fait intervenir la chaleur à 500° ou encore par chauffage avec les acides dilués ou avec Cl^2Zn, et, dans le sens (II), par chauffage avec l'eau à 180-190° ; pour $R=iC^3H^7$ (4), elle a lieu dans les deux sens par action de P^2O^5 ou de Cl^2Zn. On pourrait donc en conclure que la capacité affinitaire des radicaux acycliques est voisine de celle de l'hydrogène.

Toutefois dans une réaction plus démonstrative, celle de l'isomérisation des oxydes d'éthylène dans lesquels R = amyle ou isoamyle, il y a formation exclusive d'aldéhyde. On peut donc conclure que *les capacités affinitaires des radicaux amyle et isoamyle* et probablement aussi celles des autres radicaux acycliques *sont supérieures à celle de H* (voir ce *Bull.*, p. 1838).

II. — Dérivés arylés.

Parmi les dérivés monosubstitués du type ci-dessus, les arylés ont été les mieux étudiés et l'application à ces dérivés des trois réactions exposées plus haut semble montrer que dans chacune d'elles le sens de la réaction est identique :



$$Ar.CH\text{—}CH^2\ (5) \quad \text{(pont O)} \qquad Ar.CH(OH).CH^2OH\ (6)$$

$$Ar.CH:CH^2 \xrightarrow{+IOH} Ar.CHOH.CH^2I\ (7)$$

Toutefois, c'est seulement dans ce dernier cas que l'on peut affirmer le sens suivant lequel la réaction a eu lieu (8). En effet dans les deux premiers cas, on pourrait supposer, quoique ce soit peu probable, un mécanisme inverse avec migration du radical aroma-

(3) Nef, *Ann Chem.*, 1904, t. **335**, p. 202. — Linnemann, *ibid.*, 1878, t. **192**, p. 61. — Flawitzki, *J. Soc. phys. chim. R.*, 1878, t. **10**, p. 348. — Eltekow, *D. ch. G.*, 1878, t. **2**, p. 990. Avec l'oxyde correspondant, la rupture a lieu dans les deux sens (Krassousky, *J. Soc. phys. chim R.*, 1902, t. **34**, p. 537), mais surtout du côté du méthyle (Ipatieff et Léontowitch, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2016).

(4) Ipatieff et Léontowitch, *loc. cit.* (pour l'oxyde d'éthylène). — Flawitzki, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 2240 (pour le glycol).

(5) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1505 ; *id.*, 1908, t. **146** p. 697.

(6) Zincke, *Ann. Chem.*, 1883, t. **216**, p. 301. — v. Auwers, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 3760.

(7) Bougault, *C. R.*, 1900, t. **131**, p. 528.

(8) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys*, 1907, t. **10**, p. 348-349. — Tiffeneau et Daudel, *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 678. Dans quelques-uns de ces cas les positions de l'iode et de l'oxhydryle n'ont pas été démontrées.

tique. Quoiqu'il en soit, d'après la fixation de IOH et si on admet que OH se fixe toujours du côté du radical à forte capacité affinitaire, on peut conclure que la *capacité affinitaire des radicaux cycliques l'emporte sur celle de l'hydrogène.*

III. — Dérivés aralcoylés.

Ces dérivés correspondent au type $X.CH{=}CH^2$ ci-dessus dans lequel X est, soit un radical benzyle simple ou substitué sur le noyau, soit un radical homologue $Ar(CH^2)^n$ dans lequel n est supérieur à l'unité. L'étude de ces dérivés concerne surtout l'isomérisation des oxydes d'éthylène. L'un d'entre eux, l'oxyde d'estragol $p.CH^3OC^6H^4.CH^2.CH^2{=}CH^2$ a déjà été étudié par l'un de nous avec M. Fourneau (9), puis par M. Daufresne (10).

Quant aux oxydes des dérivés éthyléniques $C^6H^5.(CH^2)^n.CH : CH^2$ (11), tandis que pour $n = 0$ on obtient l'aldéhyde phénylacétique, pour tous les autres cas étudiés (12), c'est-à-dire pour $n = 1, 2, 3$ ou 4, il a été constaté que l'isomérisation de ces oxydes s'effectue suivant un même mécanisme, à savoir par rupture de l'oxygène pontal du côté du CH^2; il y a en effet formation dans tous les cas des cétones $C^6H^5(CH^2)^nCO.CH^3$.

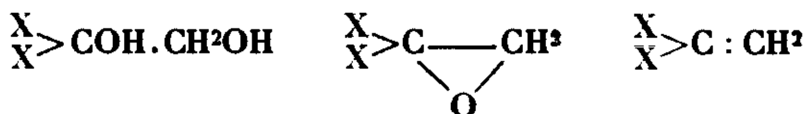


Cela tendrait à prouver que *pour* $n = 1$ *à* 4 *la capacité affinitaire des radicaux* $C^6H^5(CH^2)^n$ *est inférieure à celle de l'hydrogène.*

Deuxième groupe.

Dérivés disubstitués.

I. — Disubstitués dissymétriques.



Les dérivés disubstitués dissymétriques auxquels nous avons appliqué nos trois réactions typiques, déshydratation des glycols, isomérisation des oxydes d'éthylène et fixation de IOH sur les liaisons éthyléniques, comprennent surtout les dérivés diarylés ou arylalcoylés qui permettent de comparer ces divers radicaux non pas entre eux mais avec deux atomes d'hydrogène. Comme il était à prévoir, l'expérience a montré que la rupture de l'oxygène dans les deux premières réactions et la fixation de IOH dans la troisième ont toujours lieu du côté des radicaux X dont au moins un est un

(9) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1595; 1905, t. 141, p. 662.
(10) Daufresne, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 322.
(11) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, t. 140, *loc. cit.*
(12) Jeanne Lévy et Sfiras, *Bull. Soc. chim.*, 1931, p. 1823.

radical cyclique, ce qui confirme ce que l'on savait déjà sur la capacité affinitaire des radicaux cycliques, qui est supérieure à celle de H.

L'étude des dérivés dialcoylés présentait à cet égard un plus grand intérêt car les rapports entre les radicaux alcoyles et l'hydrogène sont mal connus ; certains radicaux comme le benzyle (voir plus haut) sont même d'une capacité affinitaire assez faible pour qu'on puisse supposer que l'influence exercée par les deux atomes d'hydrogène l'emporte sur celle produite par deux de ces radicaux. Malheureusement de tels dérivés ont été peu étudiés.

1° *Dérivés dialcoylés.* — Aucune étude systématique de ces dérivés n'a été entreprise aussi bien en ce qui concerne la déshydratation des glycols $(RR')COH.CH^2OH$ que pour ce qui est de l'isomérisation des oxydes dérivés des carbures $(RR')C{=}CH^2$ et de la fixation de IOH sur les mêmes carbures. Quoiqu'il en soit, il semble bien que dans les quelques cas examinés jusqu'ici et dans lesquels R et R sont des radicaux dont la capacité affinitaire n'est pas trop faible, les trois réactions envisagées par nous ont lieu comme suit :





D'où on peut conclure que d'une façon générale la capacité affinitaire des radicaux acycliques est supérieure à celle de l'hydrogène. Mais il convient de reconnaître que les radicaux acycliques ainsi étudiés ne sont pas parmi ceux dont la capacité affinitaire peut être présumée très faible comme le benzhydryle, le benzyle et ses homologues $C^6H^5(CH^2)^n$ qui mériteraient d'être comparés à H. Une seule tentative a été faite avec le radical benzyle mais seulement en ce qui concerne la déshydratation du dibenzylglycol $(C^6H^5CH^2)^2COH.CH^2OH$ qui, par la chaleur ou par l'acide sulfurique dilué et à chaud, fournit surtout l'oxyde de dibenzyléthylène et non point la benzylphényléthylcétone (14).

On pourrait en conclure que la capacité affinitaire du benzyle est voisine de celle de l'hydrogène : mais comme nous venons de voir que l'isomérisation des oxydes d'éthylène, dérivés des carbures $C^6H^5(CH^2)^nCH{=}CH^2$ conduit à des conclusions inverses, nous estimons qu'avant toute conclusion définitive, cette étude devrait être effectuée sur l'oxyde de dibenzyléthylène. Quoiqu'il en soit, il nous faut constater que suivant les réactions envisagées et suivant les conditions opératoires, les capacités affinitaires peuvent varier dans de faibles proportions notamment lorsque les radicaux ou atomes comparés sont de capacités affinitaires voisines ;

(13) MICHAEL a constaté le même ordre d'addition concernant ClOH vis-à-vis de l'isobutylène, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2143.

(14) Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec M. ORÉKHOFF, (voir ce *Bull.* 1931, p. 1843). L'acide sulfurique concentré qui, comme nous le rappelons plus loin, rend parfois un oxhydryle secondaire moins stable qu'un tertiaire (transposition semipinacolique) ne donne lieu ici qu'à la formation de résines.

ces variations peuvent être suffisantes pour inverser les rapports entre ces capacités.

2° *Dérivés diarylés dissymétriques.* — Les études effectuées antérieurement par l'un de nous (18) soit sur les glycols ArAr'C(OH). CH^2OH, soit sur les oxydes d'éthylène correspondants ont montré que la déshydratation de ces glycols et l'isomérisation de ces oxydes ont toujours lieu avec rupture de l'oxhydryle ou de l'oxygène pontal du côté des radicaux aryles, ce qui démontre à nouveau, s'il en était besoin, que la capacité affinitaire des radicaux alcoyles est plus forte que celle de l'hydrogène (15).

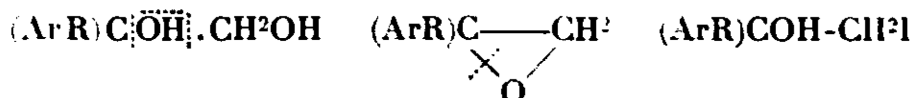


Cette étude a été effectuée également sur divers nouveaux oxydes d'éthylène, notamment par M. Delaville (16) pour $Ar=C^6H^5$ et $Ar'=C^6H^5.C^6H^4$ et par Jeanne Lévy et Pernot (17) pour $Ar=C^6H^5$ ou *p*.$CH^3OC^6H^4$ et pour Ar'=*o*.$CH^3OC^6H^4$ ou *m*.$CH^3OC^6H^4$. Dans tous ces cas, on a obtenu comme on pouvait s'y attendre des résultats identiques à ceux signalés ci-dessus.

Quant à l'étude de la fixation de IOH sur les dérivés à fonction éthylénique (ArAr')$C=CH^2$ effectuée par l'un de nous, soit seul (18) pour $Ar=Ar'=C^6H^5$, soit en collaboration avec M. Orékhoff (19) pour $Ar=C^6H^5$ et Ar'=*p*-$CH^3OC^6H^4$, ainsi que pour Ar=Ar'=*p*.CH^3O C^6H^4 (20), elle a montré que dans ces divers cas la fixation de IOH se produit dans un sens unique avec formation des iodhydrines (ArAr')COH.CH^2I. Il en est de même en ce qui concerne la fixation de IOH sur les composés à fonction éthylénique, dont M. Delaville ainsi que Jeanne Lévy et M. Pernot ont étudié les oxydes (voir plus haut) et dont ils ont montré que les iodhydrines ainsi formées répondent bien à la constitution ci-dessus indiquée.

Tous ces faits permettent de conclure que les *capacités affinitaires des radicaux cycliques sont, dans tous les cas, supérieures à celle de l'hydrogène.*

3° *Dérivés arylalcoylés.* — L'étude des dérivés arylalcoylés que l'un de nous avait effectué dès le début de ses recherches (20) et qui portait à la fois sur les trois réactions envisagées ici, conduit à des résultats identiques :

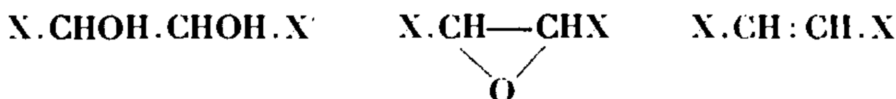


même lorsque R est un radical à faible capacité affinitaire comme

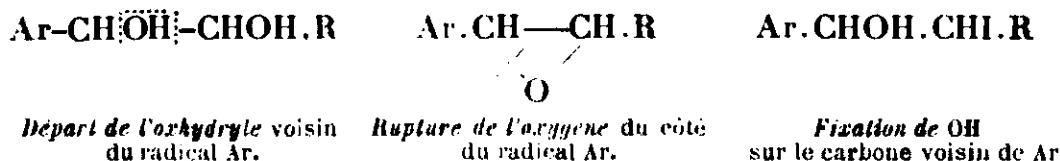
(15) Dinah Abragam, Thèse de Doctorat ès sciences, Paris, 1931, p. 62.
(16) M. Delaville, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 462.
(17) Jeanne Lévy et Pernot, ce *Bull.* 1931, p. 1721.
(18) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 322.
(19) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 430.
(20) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 359.

l'éthyle (21). Il s'ensuit que Ar + R > 2H, c'est-à-dire que *les capacités affinitaires d'un radical cyclique et d'un radical acyclique l'emportent sur celles de deux atomes d'hydrogène.*

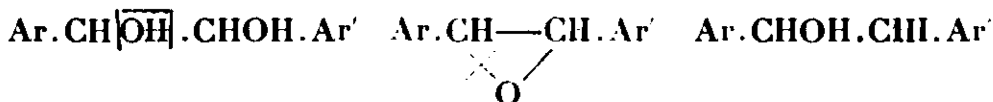
H. — Disubstitués symétriques.



L'étude des dérivés disubstitués symétriques est l'une des plus intéressantes, car elle permet en principe de comparer directement deux radicaux quelconques, que ces radicaux soient tous deux cycliques ou acycliques ou qu'ils soient l'un et l'autre acycliques. C'est surtout, comme nous allons le voir, dans ce dernier cas que la méthode s'est montrée fructueuse, car, pour les 3 types de réaction étudiés dans ce travail et avec chacun des dérivés examinés, on a pu constater d'une manière absolument régulière que les capacités affinitaires des radicaux cycliques l'emportent sur celles des radicaux acycliques (22) ainsi que le montrent les schémas ci-après :



Ces mêmes réactions se prêtent également à la comparaison des radicaux cycliques entre eux, quoique comme on le verra ci-après, les diverses réactions soient souvent accompagnées de migrations de radicaux qui ne permettent pas toujours de décider facilement de la structure des produits formés. Néanmoins on a pu dans un certain nombre de cas constater que les trois réactions étudiées se produisent (22) comme ci-dessous :



d'où on peut déduire que Ar l'emporte sur Ar'.

Par contre, pour les divers disubstitués dont les deux radicaux sont acycliques (dérivés dialcoyiés), leur étude, comme nous allons le voir ci-après est à peine ébauchée et ne permet pas jusqu'à présent de tirer de conclusions utiles.

1° *Dérivés dialcoylés.* — L'intérêt que peut présenter l'étude de ces dérivés est considérable car elle devrait permettre de comparer directement entre eux les divers radicaux acycliques qui jusqu'ici n'ont été comparés que d'une manière indirecte, par exemple par rapport à un troisième radical. Malheureusement la préparation de ces dérivés est dans certains cas difficile ou n'offre pas toujours

(21) Stœrmer, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2300.
(22) Jeanne Lévy et Mme Dvoleitzka-Gombinska, voir ce *Bull.* 1931 p. 1765.

des garanties de sécurité suffisante en ce qui concerne la structure des produits obtenus. Les cas les plus simples n'ont même pas été étudiés, notamment ceux où R est un méthyle, c'est-à-dire un radical acyclique à forte capacité affinitaire et R' un éthyle ou un benzyle, c'est-à-dire deux radicaux acycliques qui sont parmi ceux à plus faible capacité affinitaire, et cela aussi bien en ce qui concerne la déshydratation des glycols (23) et l'isomérisation des oxydes que pour la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques correspondants.

Les seuls glycols qui dans ce groupe ont été, à ce point de vue, étudiés systématiquement par divers auteurs, possèdent leurs deux radicaux identiques ; leur déshydratation, qui donne lieu à des cétones, est sans intérêt au point de vue de l'étude des capacités affinitaires :


$$R.CHOH.CHOH.R \rightarrow R.CH^2.CO.R$$

2° *Dérivés diarylés symétriques.* — L'étude de ces dérivés n'a été effectuée jusqu'ici que dans un très petit nombre de cas, notamment pour la comparaison des radicaux anisyle (24), pipéronyle et *p*-tolyle (25) avec le phényle. Encore pour le *p*-tolyle, la comparaison est-elle rendue impossible par le fait que les deux seules réactions étudiées jusqu'ici, déshydratation des glycols et isomérisation des oxydes, donnent lieu à une transposition moléculaire avec migration de l'un des radicaux cycliques, de sorte que dans ce cas le sens des réactions étudiées ne peut pas être précisé.



Toutefois dans les deux autres cas, c'est-à-dire pour Ar' = anisyle ou pipéronyle alors que Ar est un phényle, les deux réactions en question sont accompagnées d'un processus secondaire conduisant à une cétone et dont le sens peut être déterminé sûrement, sous

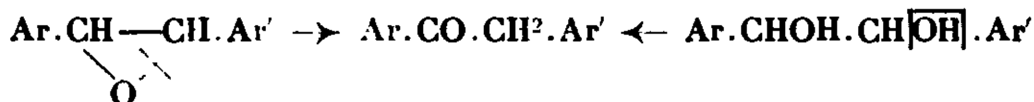
(23) L'étude de la fixation des éthers hypoiodeux IOAlc. avec formation d'alcoyliodhydrines dont la déshalogénation conduit à des vinyliques R.C(OAlc) : CHR' transformables en cétones $R.CO.CH^2$ R' devrait conduire assez facilement à des résultats décisifs.

(23) Michael a bien envisagé ce problème au point de vue théorique et conclu que la déshydratation des glycols R.CHOH.CHOH.R' devait conduire à un mélange de deux cétones $R.CH^2.CO.R'$ et $R.CO.CH^2.R'$. Toutefois les prévisions qu'il a faites concernant deux glycols $CH^3(CHOH)^2C^2H^5$ et $CH^3(CHOH)^2C^3H^7$ qui, d'après la posivité relative des radicaux invoquée par lui, devraient fournir comme cétones prépondérantes respectivement $CH^3.CO.C^3H^7$ et $CH^3.CO.C^4H^9$ ne sont pas conformes à nos vues sur les capacités affinitaires des radicaux CH^3, C^2H^5 et $n\,C^3H^7$ D'après nous, les cétones prépondérantes devraient être, pour le premier glycol, $C^2H^5.CO.C^2H^5$ et pour le second $C^2H^5.CO.C^3H^7$, puisque les capacités affinitaires de CH^3 sont supérieures à C^2H^5 et sensiblement identiques ou légèrement supérieures à C^3H^7 (Michael, *Am. chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 800).

(24) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1410.

(25) Tiffeneau et Jeanne Lévy, ce *Bull.* 1931, p. 1738.

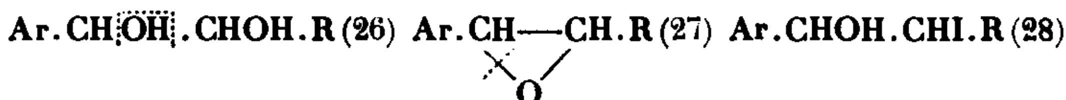
réserve toutefois que cette cétone ne provient pas de l'isomérisation aldéhydocétonique de l'aldéhyde (ArAr')CH.CHO, isomérisation dont nous avons montré dans le mémoire précédent qu'elle est peu probable.



Quoi qu'il en soit, ces quelques résultats semblent permettre de conclure que les *capacités affinitaires des radicaux anisyle et pipéronyle sont supérieures à celle du radical phényle.*

Quant au troisième type de réaction, fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques Ar.CH=CH.Ar', il n'a pas conduit à des résultats utilisables car la structure des iodhydrines n'a pu être établie; en effet, dans l'action de NO^3Ag, ces iodhydrines régénèrent le dérivé éthylénique initial.

3° *Dérivés arylés et alcoylés symétriques* Ar.CH.CH.R. — Bien que les cas tout d'abord étudiés dans ce groupe ne fussent pas nombreux, ils étaient néanmoins très probants car la plupart avaient été effectués en faisant $Ar=C^6H^5$ c'est-à-dire avec l'un des radicaux cycliques dont la capacité affinitaire est la moins élevée, et, d'autre part, avec le radical $R=CH^3$, c'est-à-dire avec celui de tous les radicaux acycliques dont la capacité affinitaire est de beaucoup la plus forte. De plus cette étude avait comporté l'examen des trois réactions typiques envisagées ici. Dans tous les cas, ces réactions se sont produites comme ci-après, ce qui montre la forte capacité affinitaire du phényle.



Cette étude reprise récemment (29) a été appliquée, d'une part, pour $Ar=C^6H^5$, à divers radicaux acycliques R (éthyle, propyle, isopropyle et benzyle), d'autre part, pour Ar = anisyle, à trois radicaux acycliques (méthyle, éthyle et propyle); elle a conduit dans tous les cas et pour chacune des trois réactions étudiées, aux mêmes résultats.

On peut donc conclure que la *capacité affinitaire des radicaux cycliques l'emporte toujours sur celle des radicaux acycliques*

(26) TIFFENEAU, pour Ar = phényle et pour $R=CH^3$, *Ann. Chim Phys., loc. cit.*, p. 345; pour Ar = anisyle et $R=CH^3$, TIFFENEAU et DAUFRESNE, *C. R.*, 1907, t. 144, p. 1354; 1910, t. 150, p. 1181.

(27) TIFFENEAU et FOURNEAU, *loc. cit.* pour Ar = phényle, anisyle ou pipéronyle et pour $R=CH^3$.

(28) BOUGAULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1902, t. 25, p. 496, pour Ar = anisyle et pour $R=CH^3$. — TIFFENEAU, *loc. cit.*, p. 351, pour $Ar=C^6H^5$ et $R=CH^3$.

(29) Jeanne LÉVY et Mme DVOLEITZKA-GOMBINSKA, ce *Bull.* 1931, p. 1765

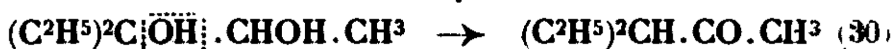
Troisième groupe.

Dérivés trisubstitués.

Ce chapitre comporte l'étude des quatre séries de dérivés suivants: 1° les trialcoylés (RR')C.CH.R''; 2° les aryldialcoylés comprenant eux-mêmes deux types (RR')C.CH.Ar et (ArR)C.CH.R' dont le premier est le plus intéressant puisqu'il permet de comparer le radical Ar à deux radicaux R etR'; 3° les alcoyldiarylés qui comprennent également deux types (ArAr')C.CH.R et (ArR).C.CH.Ar dont le dernier qui comprend les alcoylhydrobenzoïnes est de beaucoup le plus intéressant et a été le plus étudié; enfin 4° les triarylés (ArAr')C.CH.Ar.

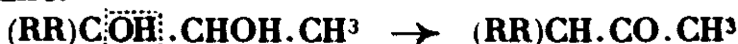
I. — Dérivés trialcoylés.

Parmi ces dérivés on ne paraît avoir examiné systématiquement ni la fixation de IOH sur les carbures (RR')C=CH.R'', ni l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants sauf toutefois l'oxyde de triméthyléthylène qui s'isomérise en méthylisopropylcétone (Krassousky, 1901, Ipatieff, 1903). Par contre, on a étudié la déshydratation de quelques glycols qui ont été choisis parmi les plus typiques. C'est ainsi qu'on a comparé le méthyle, qui est le radical acyclique dont la capacité affinitaire est la plus forte, à deux radicaux comme l'éthyle et le benzyle dont les capacités affinitaires sont considérées comme les plus faibles et risquent par conséquent, à elles deux, d'égaler celle du méthyle; dans les deux cas, c'est l'oxhydryle tertiaire qui est éliminé.


$(C^2H^5)^2C\vdots OH \vdots .CHOH.CH^3 \rightarrow (C^2H^5)^2CH.CO.CH^3$ (30)


$(C^6H^5CH^2)^2C\vdots OH \vdots .CHOH.CH^3 \rightarrow (C^6H^5CH^2)^2CH.CO.CH^3$ (31)

Il n'y a donc aucune différence avec ce qui se passe pour les glycols (RR)C(OH).CHOH.CH³ dans lesquels R est un méthyle (4) ou même un propyle, c'est-à-dire un radical à forte capacité affinitaire entraînant à plus forte raison la moindre stabilité de l'oxhydryle tertiaire.


$(RR)C\vdots OH \vdots .CHOH.CH^3 \rightarrow (RR)CH.CO.CH^3$

Il en est de même avec les autres glycols étudiés (RR')COH.CHOH.R notamment pour R=R'=CH³ et pour R'' = iC^3H^7 ou R''=C^6H^{13} (32) ou $C^6H^5CH^2$ (33); dans ces divers cas, c'est toujours l'oxhydryle tertiaire qui est éliminé. On peut donc écrire : R + R' > R'' + H, c'est-à-dire que les *capacités affinitaires de deux radicaux acycliques quelconques l'emportent sur un autre radical acyclique quelconque associé à l'hydrogène.*

(30) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 126. — Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1655.

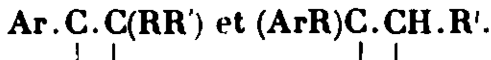
(31) Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 67.

(32) P. Nicolle, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 55, pour R'' = C^6H^{13}. — Blaise et Herman, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, t. 20, p. 178 pour R'' = iC^3H^7.

(33) Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 67.

On voit que lorsqu'on fait R'=R″ il doit être possible d'étudier les capacités affinitaires des radicaux acycliques par rapport à celle de l'hydrogène. Toutefois dans certains cas, comme dans celui du tribenzylglycol (33) qui devrait permettre de comparer le benzyle à l'hydrogène, cette comparaison est impossible car ce glycol résiste à l'action des acides dilués et se transforme sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en un produit non oxygéné.

II. — Dérivés aryldialcoylés.



Ar.C.C(RR') et (ArR)C.CH.R'.

Parmi les deux types de dérivés aryldialcoylés formulés ci-dessus, le premier présente le plus d'intérêt parce que l'étude des dérivés de ce type permet de comparer un radical cyclique à deux radicaux acycliques et nous verrons que suivant la nature de ces radicaux, la capacité affinitaire du radical cyclique peut être inférieure ou supérieure à celle des deux radicaux qui lui sont comparés. Par contre, l'étude des dérivés du second type semble superflue puisqu'elle conduit à comparer Ar + R à R' + H alors que l'on sait déjà que Ar est toujours supérieur à R' et, le plus souvent, R supérieur à H.

Néanmoins, nous signalerons que la fixation de IOH sur les dérivés $Ar(C^2H^5)C{=}CH.CH^3$, qui a été effectuée dans notre laboratoire (34) dans un simple but d'identification, a bien lieu dans le sens prévu avec formation de $Ar(C^2H^5)C(OH).CHI.CH^3$ (pour Ar = phényle ou anisyle), ce qui confirme les faits déjà observés et décrits par l'un de nous (35).

L'étude de l'isomérisation des oxydes correspondants a été également réalisée par un de nos collaborateurs et a conduit aux mêmes conclusions. Nous renvoyons pour ces diverses réactions aux mémoires correspondants (34) et nous n'examinerons ici que les dérivés aryldialcoylés du type (RR').C.CH.Ar dont nous avons rappelé ci-dessus la grande importance et pour lesquels nous avons effectué avec l'aide de nos collaborateurs toute une série de recherches systématiques.

Dans cette étude qui comporte le plus souvent l'emploi des trois réactions étudiées par nous (isomérisation des oxydes, déshydratation des glycols, fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques) nous avons examiné les trois groupes de dérivés suivants : *l'un*, du type $Ar.CH.C(CH^3)^2$ dans lequel les deux radicaux acycliques sont invariables (méthyle) alors que le radical cyclique est variable (phényle, *p*-tolyle, ortho-, méta- et para-méthoxy-phényle, pipéronyle), ce qui permet de comparer ces derniers entre eux ; *l'autre*, du type $C^6H^5.CH.C(RR')$ ou $CH^3OC^6H^4.CH.C(RR')$ dans lequel le radical cyclique est constant alors que les deux radicaux acycliques sont variables (méthyle, éthyle, butyle) ; enfin un dernier

(34) P. Weill, ce *Bull.*, 1931, p. 1800.
(35) M. Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 363 à 365.

groupe du type $C^6H^5.CH.C(R)CH^2C^6H^5$ dans lequel le radical acyclique reste constant (phényle), alors que les deux autres radicaux sont, l'un constant et aralcoylé (benzyle), l'autre acyclique et variable (méthyle, éthyle, propyle, benzyle).

Dans l'exposé ci-dessous des résultats des diverses réactions employées, nous n'avons envisagé pour la déshydratation des glycols que celle effectuée par l'acide sulfurique dilué. Nous avons exposé, par ailleurs dans notre deuxième mémoire les raisons qui nous font écarter les réactions où cette déshydratation a été effectuée par l'acide concentré.

1° Dérivés aryldiméthylés.



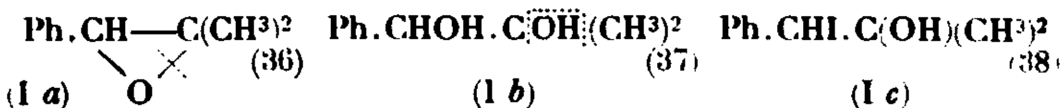




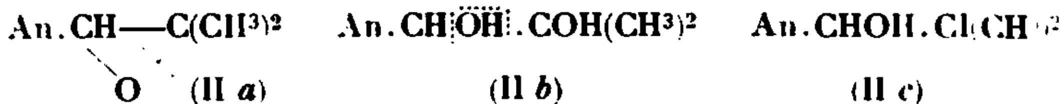


Déshydratation Isomérisation Fixation de IOH

L'étude de ces trois types de dérivés a déjà été faite antérieurement par nous-mêmes en ce qui concerne trois radicaux cycliques : le phényle, le tolyle et l'anisyle. Nous avons constaté qu'avec le *phényle*, les réactions envisagées ici se produisent comme l'indiquent les schémas I*a*, I*b* et I*c* ci-après, dans lesquels Ph représente un phényle :



tandis qu'avec l'*anisyle* An (39), le sens de ces réactions est renversé comme le montrent les schémas II*a*, II*b* et II*c*.



Quant au paratolyle (40), il exerce la même influence que l'anisyle pour ce qui concerne l'isomérisation de l'oxyde (II*a*), mais il se rapproche du phényle pour les deux autres réactions (I*b* et I*c*), lesquelles comportent d'ailleurs l'une et l'autre l'intervention d'un réactif, SO^4H^2 dilué pour *b* et IOH pour *c*.

On peut donc conclure que la *capacité affinitaire de l'anisyle est supérieure à celle de deux méthyles et par conséquent à celle du phényle*. Quant à celle du tolyle on peut la considérer comme intermédiaire puisque, tout au moins dans les réactions qui nécessitent l'intervention d'un réactif modifiant d'une manière sensiblement égale les affinités de liaison, on constate que le radical anisyle, quoique influencé lui aussi d'une manière analogue, conserve sa

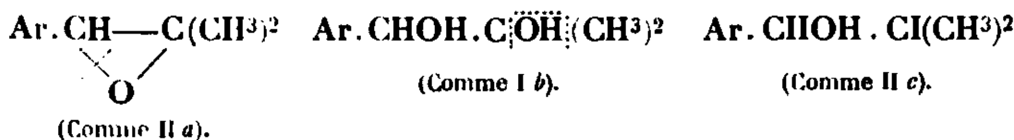
(36) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39** p. 763.
(37) Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 820.
(38) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 809.
(39) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 763; 1927, t. **41**, p. 416.
(40) Tiffeneau et Jeanne Lévy, ce *Bull.*, 1931, p. 1738.

valeur, tandis que le tolyle devient, dans ce cas, inférieur à deux méthyles.

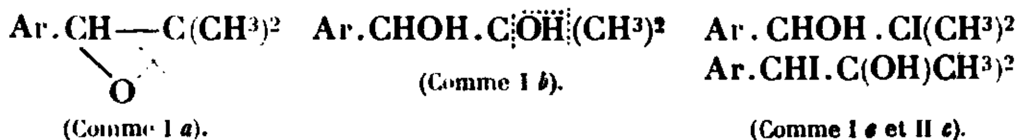
Il était extrêmement intéressant d'étudier à ce point de vue divers autres radicaux notamment ceux qui sont des isomères de position du radical anisyle, à savoir l'ortho- et le méta-méthoxyphényle (41) dont on sait par des travaux antérieurs que leur capacité affinitaire est, pour le premier, voisine de celle de l'anisyle, pour l'autre, nettement inférieure. De même le radical pipéronyle (42) méritait aussi d'être comparé à l'anisyle puisqu'il contient, à côté d'une substitution en para comme dans l'anisyle, une substitution en méta, c'est-à-dire dans une position considérée comme défavorable au point de vue de la capacité affinitaire.

Les résultats observés sont schématisés dans les formules ci-après où l'on peut constater le sens dans lequel se sont produites, pour chacun de ces trois radicaux et par rapport aux deux types ci-dessus I et II, soit la rupture de l'oxygène pontal (*a*), soit le départ de l'oxhydryle (*b*), soit encore la fixation de IOH (*c*).

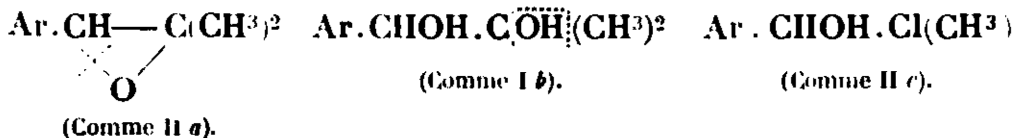
Ar = *ortho Méthoxyphényle.*



Ar = *méta Méthoxyphényle.*



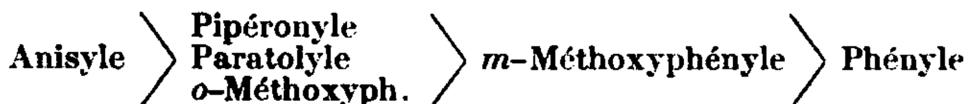
Ar = *Pipéronyle.*



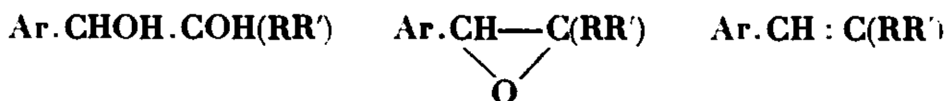
Ainsi pour ce qui concerne l'isomérisation des oxydes d'éthylène (*a*) et la fixation de IOH sur les liaisons éthyléniques (*c*), les radicaux pipéronyle et ortho méthoxyphényle paraissent exercer la même influence que le radical anisyle; leur capacité affinitaire est donc supérieure à celle du phényle et par conséquent à celle de deux méthyles; par contre, dans les deux mêmes réactions, c'est près du radical phényle que le méta méthoxyphényle semble se rapprocher; on peut même admettre que la capacité affinitaire de ce dernier est légèrement supérieure à celle du phényle puisque la fixation de IOH donne lieu à un mélange de deux iodhydrines. Quant à la troisième réaction, déshydratation des glycols, elle montre que les trois radicaux étudiés fonctionnent comme le tolyle et sont donc d'une capacité affinitaire intermédiaire entre celles du phényle et de l'anisyle.

(41) Jeanne Lévy et Pernot, ce *Bull.*, 1931, p. 1721.
(42) Tiffeneau et Jeanne Lévy, ce *Bull.*, 1931, p. 1738.

Tous ces résultats peuvent être rassemblés et classés comme suit, en rangeant les radicaux d'après leurs capacités affinitaires décroissantes :



2° *Dérivés aryldialcoylés à radicaux alcoylés autres que des méthyles.*



Dans ce groupe, on peut, en conservant le même radical Ar, faire varier seulement les radicaux acycliques en les faisant soit identiques (R=R'), soit différents. Chaque composé ainsi réalisé peut être rapproché du composé correspondant appartenant au groupe précédent, c'est-à-dire dans lequel $R=R'=CH^3$. On peut alors comparer à ce dernier (I) les types (II) et (III) ci-après :



Suivant le sens dans lequel s'effectuent, avec les dérivés appartenant à ces divers types, les réactions de rupture ou d'addition étudiées, on pourra constater si le phényle qui dans (I) est plus faible que deux méthyles se montre supérieur ou inférieur dans (II) à $CH^3 + R'$ et dans (III) à $R' + R'$. Dans le premier cas, c'est-à-dire pour $C^6H^5 + H > CH^3 + R'$ et pour $C^6H^5 + H > R' + R'$ on peut conclure que $R' < CH^3$ c'est-à-dire que la capacité affinitaire de R' est inférieure à celle du méthyle; dans le second cas, c'est-à-dire pour $C^6H^5 + H < CH^3 + R'$ et pour $C^6H^5 + H < R' + R'$, on ne peut tirer aucune conclusion sûre car R' peut dans ce cas être non seulement égal ou supérieur au méthyle, mais aussi légèrement inférieur, ce dernier cas étant d'ailleurs le mieux en accord avec la théorie de l'affinité variable.

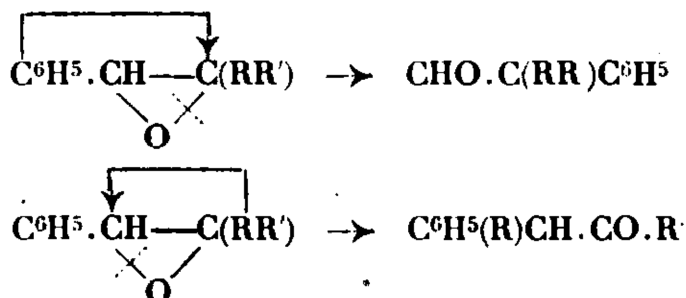
Pour tous les cas examinés, cette étude a été effectuée à la fois par l'isomérisation des oxydes d'éthylène et par la déshydratation des glycols. Ce n'est que dans deux cas seulement qu'on a étudié parallèlement la fixation de IOH sur les liaisons éthyléniques. Nous exposerons ci-après les résultats obtenus successivement pour $Ar=C^6H^5$ (dérivés phényldialcoylés) et pour $Ar=p.CH^3OC^6H^4$ (dérivés anisyldialcoylés).

a) *Dérivés phényldialcoylés* $C^6H^5.\underset{|}{CH}.\underset{|}{C}(RR')$. Jusqu'ici on connaissait trois cas parfaitement typiques : celui des dérivés phényldiméthylés déjà cités ci-dessus et ceux des dérivés phénylméthyléthylés et phényldiéthylés (43). Ces deux derniers dérivés ont été étudiés à nouveau par l'un d'entre nous avec M. Tabart (44), afin d'examiner minutieusement la nature des produits de la réaction.

(43) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 735.
(44) Jeanne LÉVY et A. TABART, ce *Bull.*, 1931, p. 1785.

L'étude du dérivé phénylméthylpropylé a été également effectuée.

Les résultats les plus typiques ont été obtenus par l'isomérisation des *oxydes d'éthylène*. Dans les trois cas indiqués ci-dessus, l'isomérisation a eu lieu avec rupture de l'oxygène pontal, en partie du côté du phényle, en partie du côté des alcoyles, aussi bien pour $R=CH^3$ et $R'=C^2H^5$ ou C^3H^7 que pour $R=R'=C^2H^5$; il y a donc eu production simultanée des deux réactions suivantes comportant chacune la migration de l'un des radicaux substituants :



On peut donc conclure que la capacité affinitaire du phényle est sensiblement identique à celles de chacune des paires de radicaux examinés CH^3 et C^2H^5, CH^3 et C^3H^7, C^2H^5 et C^2H^5.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux fournis par l'isomérisation de l'oxyde de phényldiméthyléthylène (voir ci-dessus) et qui nous avaient conduit à formuler $C^6H^5+H < CH^3+CH^3$, on peut écrire de la même façon :



$$C^6H^5 + H = CH^3 + C^2H^5 \qquad C^6H^5 + H = CH^3 + C^3H^7$$

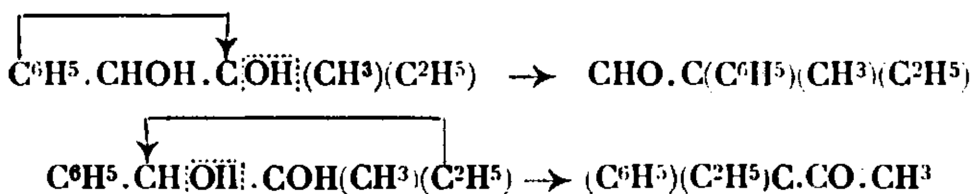
On peut en déduire d'une manière indirecte que les capacités affinitaires de C^2H^5 et de C^3H^7 sont plus faibles que celles du méthyle.

Pour C^2H^5, cette valeur plus faible de la capacité affinitaire, par rapport à celle du méthyle, ressort également de ce que :



$$C^6H^5 < CH^3 + CH^3 \qquad C^6H^5 = C^2H^5 + C^2H^5$$

Quant à l'étude de la *déshydratation des glycols* correspondants, elle ne conduit à une conclusion analogue que dans le cas du phénylméthyléthylglycol qui se déshydrate dans les deux sens ce qui permet d'écrire comme ci-dessus $CH^3 > C^2H^5$.



Dans les deux autres cas, phénylméthylpropylglycol (45) et phényldiéthylglycol (46) (celui-ci étudié d'une manière peut-être moins approfondie), on n'observe que la formation d'aldéhyde c'est-à-dire élimination exclusive de l'oxhydryle tertiaire. Ces résultats permettent d'écrire $CH^3 + C^3H^7 > C^6H^5$; comme d'autre part, on a $CH^3 + CH^3 > C^6H^5$; on peut conclure que C^3H^7 doit pouvoir être supérieur

(45) Jeanne Lévy et A. Tabart, ce *Bull.*, 1931, p. 1787.
(46) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1655.

ou égal à un méthyle mais peut-être aussi légèrement inférieur à ce radical.

Ici encore *la capacité affinitaire du méthyle se montre supérieure à celle de l'éthyle et supérieure ou égale à celle du propyle.*

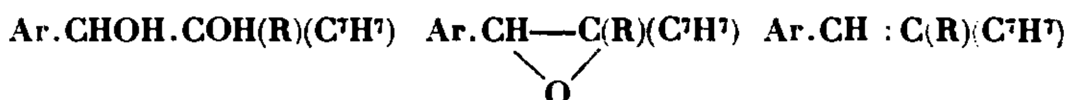
Nous ajouterons que la fixation de IOH sur $C^6H^5.CH : C(RR')$ étudiée dans un seul cas, celui où $R = CH^3$ et $R' = C^2H^5$ (2) conduit à l'iodhydrine $C^6H^5.CHOH.CI(CH^3)(C^2H^5)$, d'où $C^6H^5 + H > CH^3 + C^2H^5$ ce qui confirme pleinement ce qui a été rapporté ci-dessus pour le phénylméthyléthylglycol et pour l'oxyde correspondant où l'on observe de même, du moins pour une certaine part, $C^6H^5 + H > CH^3 + C^2H^5$.

b) *Dérivés anisyldialcoylés* $CH^3O.C^6H^4.C.C(RR')$. Parmi ces dérivés on ne connaissait jusqu'ici que les anisyldiméthylés (oxyde, glycol et iodhydrine) dont on a parlé plus haut. Trois nouveaux dérivés ont été étudiés par notre collaborateur, P. Weill (47), au point de vue de l'isomérisation des oxydes et de la déshydratation des glycols; ce sont ceux dans lesquels R et R' sont représentés par les groupes suivants CH^3 et C^2H^5, C^2H^5 et C^3H^7. Dans les deux cas, la rupture de l'oxygène pontal et l'élimination de l'oxhydryle se sont produites du côté du radical anisyle (48).



Il en résulte que *la capacité affinitaire du radical anisyle est toujours supérieure à celle de deux radicaux acycliques quelconques*; elle est d'autre part *supérieure à celle du phényle* puisque l'anisyle l'emporte toujours sur $CH^3 + C^2H^5$, alors que vis-à-vis de ces deux radicaux le phényle se comporte comme sensiblement égal.

3° *Dérivés arylalcoylbenzylés.*



L'étude des dérivés arylalcoylbenzylés est particulièrement intéressante car elle montre que l'introduction d'un radical benzyle à faible capacité affinitaire suffit pour donner au radical cyclique Ar la prépondérance sur les deux radicaux acycliques qui lui sont opposés. Sans doute on n'a examiné à ce point de vue que deux seulement des trois réactions habituellement utilisées par nous, à savoir, l'isomérisation des oxydes d'éthylène (49) et la déshydratation des glycols (50), mais ces réactions qui concordent parfaitement

(47) Il en est de même de la fixation de IOH sur $An.CH = C(RR')$ qui donne lieu à $An.CHOH.CI(RR')$ pour $R = CH^3$ et $R' = C^2H^5$.

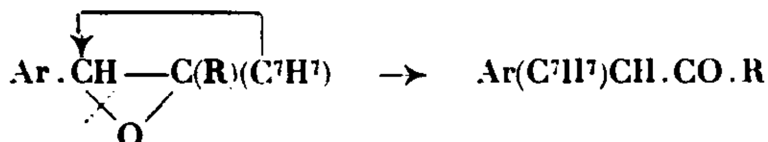
(48) P. Weill, ce *Bull.*, 1931, pp. 1798, 1800 et 1808.

(49) Jeanne Lévy et Tabart, ce *Bull.*, 1931, p. 1776.

(50) Tiffeneau, Jeanne Lévy et Jullien, ce *Bull.*, 1931, p. 1788.

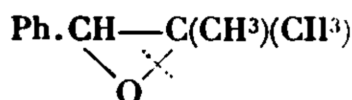
sont suffisamment concluantes, la première surtout puisqu'elle ne comporte que l'influence de la chaleur sans l'intervention de réactifs.

Dans tous les cas, la rupture de l'oxygène pontal a eu lieu du côté du radical cyclique. Pour Ar=C^6H^5 tandis que R=CH^3, C^2H^5, C^3H^7 et C^7H^7, la réaction se produit exclusivement d'après le processus suivant :

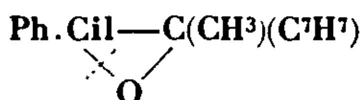


On peut donc conclure que Ar + H > C^7H^7 + R c'est-à-dire que la capacité affinitaire d'un radical cyclique est toujours supérieure à celle de deux radicaux acycliques quand l'un au moins de ces radicaux est un benzyle.

On peut également tirer des mêmes faits diverses conclusions concernant les capacités affinitaires comparées du radical benzyle et des radicaux méthyle et éthyle, notamment en examinant comparativement le comportement des deux groupes d'oxydes suivants qui comprennent, les uns, deux radicaux acycliques quelconques (série de gauche), les autres, un de ces radicaux et un benzyle (série de droite).

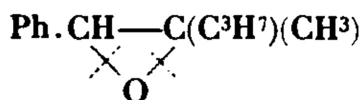


Rupture du côté des méthyles.
Ph + H < 2CH^3

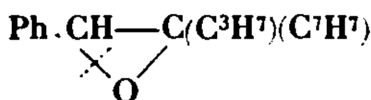


Rupture du côté du phényle
Ph + H > CH^3 + C^7H^7

Donc CH^3 > C^7H^7

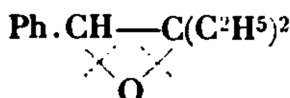


Rupture des deux côtés
Ph + H = CH^3 + C^3H^7

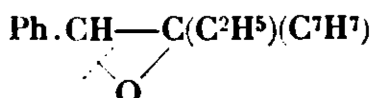


Rupture du côté du phényle
Ph + H > C^3H^7 + C^7H^7

Donc CH^3 > C^7H^7



Rupture des deux côtés
Ph + H



Rupture du côté du phényle
Ph + H > C^2H^5 + C^7H^7

Donc C^2H^5 > C^7H^7

Il s'ensuit que la *capacité affinitaire du radical benzyle est plus faible, que celle des radicaux éthyle et méthyle, et surtout de ce dernier.*

Il en est de même lorsqu'on étudie la déshydratation des glycols correspondants en se limitant toutefois à l'emploi de l'acide sulfurique concentré comme réactif déshydratant.

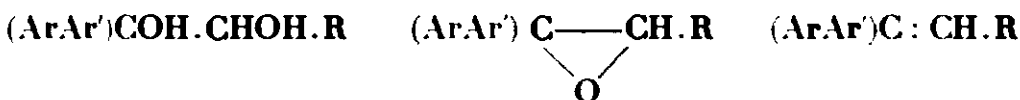
III. — Dérivés diarylalcoylés.



Au point de vue de l'étude des capacités affinitaires, seuls les dérivés du type des diarylés symétriques Ar(R)C-CH Ar' présentent de l'intérêt car ils permettent, d'une part, d'apprécier plus exactement les différences de capacités affinitaires des radicaux cycliques lorsque l'un de ceux-ci est renforcé par un radical acyclique à faible ou à forte capacité affinitaire, d'autre part, lorsqu'on fait Ar=Ar', de comparer le radical acyclique R à l'hydrogène.

Au contraire dans les dérivés du type des diarylés dissymétriques (ArAr')C-CH.R les capacités affinitaires des deux radicaux Ar et Ar' sont tellement prépondérantes que les réactions se produisent sûrement dans le sens prévu (rupture de O et de OH ou fixation de OH sur le carbone porteur de deux Ar); ces réactions ne nous apprennent par conséquent rien de nouveau. Nous exposerons néanmoins les résultats obtenus avec ces dérivés; après quoi nous aborderons ceux beaucoup plus importants obtenus avec les dérivés du second type.

1° *Dérivés diarylalcoylés dissymétriquement arylés.*



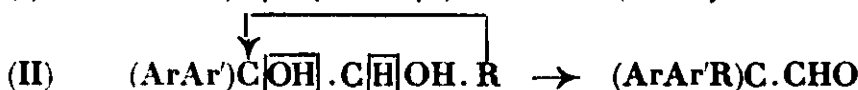
a) *Oxydes d'éthylène* — Les oxydes de ce type ont été étudiés par Jeanne Lévy et R. Lagrave (51) pour ce qui concerne ceux dans lesquels Ar=Ar'=C^6H^5 et par M. Weill (52) pour ce qui concerne ceux dans lesquels les radicaux aryles Ar et Ar' sont tous deux des anisyles. Quant au radical aryle R, il est constitué dans les deux cas examinés par P. Weill, par un méthyle ou par un éthyle et, dans les cinq cas examinés par R. Lagrave, soit par les mêmes radicaux, soit encore par un propyle, un isopropyle, un butyle ou un benzyle. Dans tous ces cas l'isomérisation se produit, comme on pouvait le prévoir, suivant un processus unique (53) avec rupture de l'oxygène pontal du côté des deux aryles.

b) *Glycols.* — Le diphénylbenzylglycol dont la déshydratation a été étudiée par Jeanne Lévy et R. Lagrave (54) se comporte d'une manière analogue ainsi que l'avaient déjà constaté divers auteurs pour les diphénylalcoylglycols dans lesquels l'alcoyle est un

(51) Jeanne Lévy et Lagrave, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1032. — Lagrave, *Ann. Chimie et Phys.*, 1927, t. 8, p. 363.
(52) P. Weill, voir ce *Bull.*, 1931, p. 1811.
(53) La seule particularité que présente cette réaction est que, au point de vue des aptitudes migratrices, H semble l'emporter sur R (formule I) sauf dans le cas où R est un benzyle (formule II).
(54) Jeanne Lévy et Lagrave, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 833.

méthyle (55), un isobutyle (56), un *n*-hexyle (57) ou un benzhydryle (58).



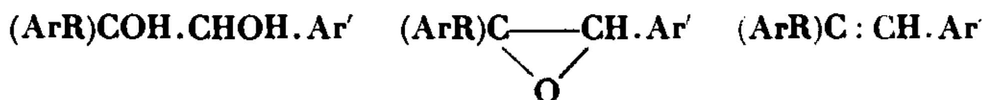


Il y a tantôt migration de R (II), tantôt migration de H, celle-ci pouvant être préférentielle (I) ou résulter d'une isomérisation d'un dérivé vinylique intermédiairement formé.

Iodhydrines. — Il en est de même pour la fixation de IOH sur (ArAr')C=CH.R dans deux cas examinés par Weill. cas dans lesquels Ar et Ar' sont des anisyles tandis que R est un méthyle ou un éthyle; on obtient dans chaque cas uae seule iodhydrine (ArAr') COH.CHI.R.

Tous ces faits montrent que 2 Ar > H + R et confirment que la *capacité affinitaire des radicaux cycliques l'emporte sur celle des radicaux acycliques.*

2° Dérivés diarylalcoylés symétriquement diarylés.



Au point de vue des capacités affinitaires l'étude des dérivés diarylalcoylés symétriquement diarylés présente, comme nous l'avons exposé plus haut, un double intérêt : d'une part, lorsque Ar = Ar' elle permet de comparer les divers radicaux acycliques à l'hydrogène; d'autre part, lorsque Ar et Ar' sont différents, elle peut permettre d'évaluer approximativement les différences de capacités affinitaires de ces deux radicaux en déterminant quel est le radical acyclique R qu'il faut placer près du radical cyclique dont la capacité affinitaire est la plus faible, pour que ce radical l'emporte sur l'autre ou lui soit sensiblement équivalent.

Toutefois ce dernier objectif n'a été envisagé jusqu'ici que dans un seul cas comportant la comparaison de l'anisyle et du phényle et seulement pour l'une des trois réactions étudiées à savoir la déshydratation d'un glycol du type ci-dessus dans lequel R = C^2H^5 c'est-à-dire l'éthylméthoxyhydrobenzoïne (P. Weill).

D'une façon générale, dans ce groupe on n'a étudié d'une façon systématique que les alcoylhydrobenzoïnes. Quant aux réactions d'isomérisation des oxydes et de fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques, elles n'ont été étudiées, dans la série diarylalcoylée, qu'avec le méthylstilbène (59); dans ce cas la rupture de l'oxygène

(55) Tiffeneau et Dorlencourt *C. R.*, 1906, t. 143, p. 126. — Stoehmer, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2288.

(56) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 195.

(57 Nicolle, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 55.

(58) Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 67.

(59) Tiffeneau et Jeanne Lévy, ce *Bull.* 1931, p. 1806.

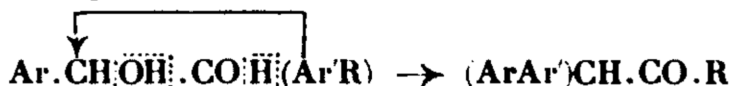
pontal et la fixation de l'oxhydryle de IOH ont lieu du côté du méthyle ce qui montre que la capacité affinitaire de ce radical est supérieure à celle de H. Nous n'examinerons ici que la déshydratation de ces alcoylhydrobenzoïnes ou diarylalcoylglycols.

Diarylalcoylglycols (*alcoylhydrobenzoïnes*) Ar.CHOH.COH(Ar'R).

L'étude de la déshydratation de ces glycols a été effectuée systématiquement dans notre laboratoire sur un assez grand nombre de termes. Déjà, en 1907, l'un de nous, avec Dorlencourt avait montré que les deux premiers termes de cette série à savoir ceux pour lesquels Ar = Ar' = C^6H^5 tandis que R = CH^3 ou C^2H^5, déshydratés par l'acide sulfurique dilué à chaud, perdent l'oxhydryle tertiaire et sont transformés en aldéhydes avec migration de Ar (transposition semihydrobenzoïnique) :



A son tour, M. Orékhoff (30) montra, en 1919, que lorsque l'on emploie comme déshydratant l'acide sulfurique concentré, on obtient, non plus les aldéhydes (ArAr'R)C.CHO, mais des cétones qui sont tantôt des diarylacétones (ArAr')CH.CO.R (cas de la benzylhydrobenzoïne) formées par élimination de l'oxhydryle secondaire et migration du radical Ar' :



tantôt des alcoyldésoxybenzoïnes Ar.CO.CH (Ar'R) formées sans transposition, par élimination de l'oxhydryle tertiaire comme dans le cas de l'acide dilué (cas de l'éthyl- et de l'isobutylhydrobenzoïne).

L'étude systématique qui fut alors entreprise par l'un de nous en collaboration avec M. Orékhoff (61), puis par M. Billard (62) et qui porta sur huit alcoylhydrobenzoïnes soumises aussi bien à l'action de l'acide sulfurique concentré qu'à celle de l'acide dilué, montra que dans ces réactions deux facteurs sont à considérer : d'une part, le radical R dont la capacité affinitaire peut être plus ou moins forte ; d'autre part, le réactif qui tantôt (cas de l'acide dilué) semble conserver aux deux oxhydryles secondaires et tertiaires leurs stabilités normales, tantôt (cas de l'acide concentré) semble diminuer la stabilité de l'oxhydryle secondaire.

Quoi qu'il en soit du mode suivant lequel ces réactifs influencent la réaction, on constate qu'avec les huit alcoylhydrobenzoïnes étudiées les résultats obtenus sont très différents pour chacune d'elles.

On trouvera ces résultats dans le tableau ci-après auquel on a ajouté ceux obtenus par M. P. Weill (63) concernant trois autres

(60) ORÉKOFF et ZIVE, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. 25, p. 183.
(61) M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 195; 1927, t. 41, p. 1174.
(62) BILLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 429.
(63) P. WEILL, ce *Bull.*, 1931, p. 1811.

alcoylhydrobenzoïnes dans lesquelles on a introduit le radical anisyle, dont nous allons voir que l'influence exercée par lui est loin d'être négligeable.

Dans ce tableau la formation exclusive de l'un quelconque des trois produits possibles est exprimée par quatre croix; lorsque deux produits se forment en quantités égales, chacun d'eux est désigné par deux croix; enfin, lorsqu'ils sont en proportions inégales sans que celles-ci puissent être appréciées très exactement, le produit le plus abondant est signalé par trois croix, l'autre par une seule.

Déshydratatation des alcoyldiarylglycols Ar.CHOH.COH(Ar'R) *par l'acide sulfurique dilué ou concentré.*

	1° Acide sulfurique dilué.			2° Acide concentré	
	Aldéhyde.	Cétone non transposée.	Cétone transposée.	Cétone transposée.	Cétone non transposée.
I. Ar=Ar'=Phényle.	Elimination de OH tert.	Elimination de OH tert.	Elimination de OH sec.	Elimination de OH sec.	Elimination de OH tert.
1 R=CH^3 (64), (67)....	++++	....	....	....	++++
2 R=C^2H^5 (65), (67)...	++++	....	....	.. ++ ..	.. ++ ..
3 R=n C^3H^7 (66)......	+++	....	... + ...	. +++ .	... + ...
4 R=i C^3H^7 (67)......	++	....	.. ++ ..	++++	....
5 R=n C^4H^9 (66)......	+++	+	....	... + ...	. +++ .
6 R=i C^4H^9 (65), (67)..	++++	....	....	....	++++
7 R=i C^5H^{11} (67).....	++++	....	....	.. ++ ..	.. ++ ..
8 R=C^7H^7 (65).......	....	....	++++	....	....
II. Ar=Ar'=Anisyle.					
9 R=CH^3 (68)........	++++		....		++++
10 R=C^2H^5 (68).......	++		++	++	....
III. Ar=Anisyle. Ar'=Phényle.					
11 R=C^2H^5 (68).......	....		++++	++++	....
Conclusions.	R > H	R > H	H > R	H > R	R > H

Pour interpréter utilement les résultats de ce tableau, il convient d'envisager séparément la première série concernant huit alcoylhydrobenzoïnes et d'y considérer les deux cas extrêmes : d'une part, celui de la *benzylhydrobenzoïne* dont le radical benzyle est à faible capacité affinitaire et dont la déshydratation par l'un ou l'autre réactif s'effectue uniquement avec départ de l'oxhydryle secondaire; d'autre part, celui de la *méthylhydrobenzoïne* dont le radical méthyle est à forte capacité affinitaire et dont la déshydratation par l'un ou par l'autre réactif s'effectue exclusivement avec

(64) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chimie et Phys.*, 1909 (8), t. **16**, p. **237**, (SO^4H^2 dilué).

(65) ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. **25**, (SO^4H^2 concentré) R = éthyle, p. 183; R = isobutyle, p. 185; R = benzyle, p. 187.

(66) BILLARD, *id.*, 1921, t. **29**, p. 429 (SO^4H^2 concentré).

(67) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *id.*, 1923, t. **33**, p. 195.

(68) WEILL, Thèse Doctorat ès-sciences, Paris, 1929, ce *Bull.*, p. 1818.

élimination de l'oxhydryle tertiaire. Entre ces deux cas extrêmes se rangent les divers alcoylhydrobenzoïnes dont la déshydratation par l'*acide sulfurique concentré* donne toujours lieu au départ de l'oxhydryle secondaire mais accompagné le plus souvent, sauf pour l'isopropyle, d'une élimination plus ou moins marquée de l'oxhydryle tertiaire. Quant à la déshydratation par l'*acide sulfurique* dilué à chaud, elle donne au contraire toujours lieu au départ de l'oxhydryle tertiaire et, simultanément (sauf pour $R=CH^3$, C^2H^5, *i* et *n*.C^4H^9 et *i*.C^5H^{11}), à une élimination moins importante d'ailleurs de l'oxhydryle secondaire.

L'étude de la déshydratation des deux alcoyhydranisoïnes (n° 9 et 10) effectuée récemment par M. Weill a conduit à des conclusions analogues, le premier de ces glycols ($R=CH^3$) se comportant exactement comme la méthylhydrobenzoïne, tandis que le second ($R=C^2H^5$) se rapproche de la benzylhydrobenzoïne.

Si maintenant nous considérons que dans ces dix alcoyldiarylglycols, les deux radicaux arylés Ar et Ar' sont identiques, nous sommes fondés à conclure que les différences de mobilité des oxhydryles secondaires et tertiaires sont dues à l'influence qu'exercent sur ces oxhydryles les capacités affinitaires relatives de l'hydrogène, d'une part, et du radical acyclique variable, d'autre part. Si on admet que les radicaux qui renforcent la stabilité de l'oxhydryle tertiaire et entravent son élimination sont ceux à faible capacité affinitaire, tandis que ceux qui diminuent sa stabilité sont ceux de capacité affinitaire plus forte, si on admet également que lorsque les deux oxhydryles sont de stabilité analogue les capacités affinitaires des substituants fixés sur les carbones portant ces oxhydryles sont sensiblement équivalentes, on peut classer les divers radicaux acycliques, comme il est fait ci-après, de manière à les grouper à la fois d'après leurs capacités affinitaires croissantes et d'après le rapport de ces capacités à celle de l'hydrogène. Ce classement présente d'ailleurs quelques légères variantes suivant que le réactif employé dans les réactions étudiées est dilué ou concentré et, dans le cas de $R=C^2H^5$, suivant que Ar est un phényle ou un anisyle.

a) *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré.*

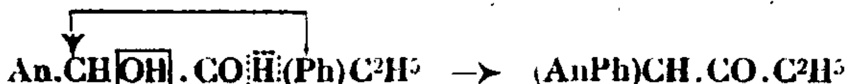
R < H	R = H	R > H
Benzyle	Propyle	Méthyle
Ethyle (lorsque Ar est un anisyle)	Isobutyle	Isobutyle
Isopropyle	Isoamyle	
	Ethyle (lorsque Ar est un phényle)	

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique dilué.*

R < H	R = H	R > H
Benzyle	Ethyle	Méthyle
	Propyle	Butyle
	Isopropyle	Isobutyle
		Isoamyle

On peut donc conclure que *la capacité affinitaire du benzyle est, dans tous les cas, inférieure à celle de l'hydrogène, alors que celle des autres radicaux est tantôt nettement supérieure* (cas du radical méthyle et quel que soit le réactif), *tantôt sensiblement égale* (cas de tous les autres radicaux, surtout lorsqu'on emploie l'acide sulrique dilué) ou même *nettement inférieure* (cas de l'éthyle ou de l'isopropyle quand on emploie SO^4H^2 concentré).

M. Weill a pu, en étudiant un onzième glycol (n° 11), comparer les radicaux anisyle et phényle et montrer que *les capacités affinitaires réunies de l'anisyle et de l'hydrogène sont supérieures à celles du phényle et de l'éthyle*, ce qui confirme les données ci-dessus à savoir $H \geqslant C^2H^5$ et Anis. > Phén.



Il eût été intéressant d'opposer à l'anisyle, non plus un phényle et un éthyle, mais un phényle et un radical comme le méthyle dont la capacité affinitaire est plus forte que celle de l'éthyle et surtout plus forte que celle de H; malheureusement la préparation du glycol correspondant n'a pas été possible; au surplus il est probable que, là encore, on aurait eu $An + H > C^6H^5 + CH^3$, car de l'étude de l'isomérisation de l'oxyde de diphénylanisyléthylène effectuée par R. Lagrave (69), il ressort que l'anisyle associé à l'hydrogène l'emporte sur deux radicaux phényles; or, on sait que la capacité affinitaire du phényle est supérieure à celle d'un méthyle.

IV. — Dérivés triarylés

(ArAr')C.CH.Ar''.



Parmi les dérivés triarylés, on a surtout étudié un certain nombre de glycols (ArAr')COH.CHOH.Ar'' et quelques-uns des oxydes d'éthylènes correspondants (70). Au point de vue des capacités affinitaires des radicaux acycliques, la déshydratation des triarylglycols ne présente pas un grand intérêt car il semble bien que par l'acide sulfurique dilué à chaud, c'est le plus souvent l'oxhydryle tertiaire qui s'élimine, alors que par l'acide concentré froid c'est exceptionnellement l'oxhydryle secondaire (71) (72).

L'isomérisation des oxydes de triaryléthylène semble au contraire devoir conduire à des résultats intéressants. Cette étude entreprise

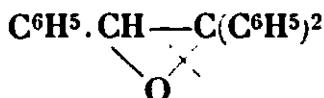
(69) Lagrave, *Ann. Chim. Phys.*, 1927, t. 8, p. 360.

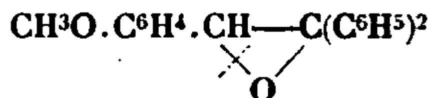
(70) Quant à la fixation de IOH sur les divers dérivés éthyléniques (ArAr')C = CH.Ar'', elle s'effectue très difficilement; cette réaction n'a donc pas pu être étudiée.

(71) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, 1924, t. 118, p. 1679 (naphtylhydrobenzoïne). C'est surtout au point de vue des phénomènes migrateurs que cette étude est particulièrement intéressante notamment pour les dérivés mono-, di- et triméthoxylés des arylhydrobenzoïnes. Nous l'envisagerons dans notre 4e mémoire introductif.

(72) Mc Kenzie et A. K. Mills, *D. ch. G.*, 1930, t. 63, p. 904 (*p*-tolylhydrobenzoïne).

par R. Lagrave (73), n'a malheureusement été effectuée que sur deux représentants, l'oxyde de triphényléthylène et l'oxyde de diphénylanisyléthylène. Sous l'influence de la chaleur, ces oxydes s'isomérisent avec rupture de l'oxygène pontal, celle-ci se produisant dans un sens différent, suivant que le radical Ar'' est un phényle ou un anisyle, ainsi que le montrent les formules ci-dessous.





Il s'ensuit que les capacités affinitaires réunies de l'anisyle et de l'hydrogène sont supérieures à celles de deux phényles. On peut ainsi apprécier d'une manière approximative l'ordre de grandeur des différences que présentent les capacités affinitaires du phényle et de l'anisyle, celui-ci ayant une capacité affinitaire atteignant presque le double de celle du phényle.

Il convient de noter toutefois que l'étude du glycol correspondant, faite par l'un de nous avec M. Orékhoff (74), ne fait pas ressortir une telle différence car, dans les deux cas, on a comme pour la plupart des triarylglycols élimination de l'oxhydryle tertiaire.





Sans doute on peut objecter que peut-être l'acide sulfurique dilué augmente la fragilité de la liaison de l'oxhydryle tertiaire de même que le fait l'acide concentré pour la liaison de l'oxhydryle secondaire; mais même sans recourir à cette explication, on peut admettre que la *capacité affinitaire de l'anisyle* dont on sait qu'elle est très supérieure à celle du phényle, *se rapproche de celle de deux phényles.*

On notera que l'étude de la déshydratation des glycols (ArAr') COH.CHOH.Ar'' dans lesquels Ar=Ar'=Ar'' ou même simplement Ar'=Ar'' doit permettre de comparer Ar et H. Cette étude a été effectuée pour Ar=Ar'=Ar''=phényle ou encore anisyle; dans les deux cas il y a élimination de l'oxhydryle tertiaire (74) et obtention soit d'aldéhyde $(Ar)^3C.CHO$ dont la proportion peut être prépondérante pour Ar=anisyle (Orékhoff et Tiffeneau) ou accessoire pour Ar=phényle (Daniloff), soit de cétone $(Ar)^2CH.CO.Ar$ (pour $Ar=C^6H^5$) dont la formation s'effectue vraisemblablement par un mécanisme vinylique.

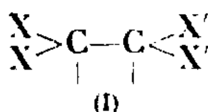
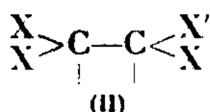
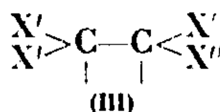
Quatrième groupe.

Dérivés tétrasubstitués.

L'étude des dérivés tétrasubstitués convient tout particulièrement à la détermination des capacités affinitaires relatives de divers radicaux notamment lorsqu'on recourt aux dérivés suivants :

(73) Lagrave, *Ann. Chim. Phys.*, *loc. cit.*

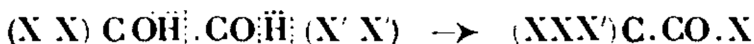
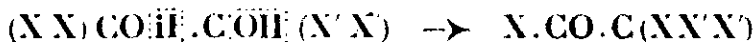
(74) Orékhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 445; Daniloff, *J. Soc. Phys. Ch. Russe*, 1919, t. 51, p. 97.

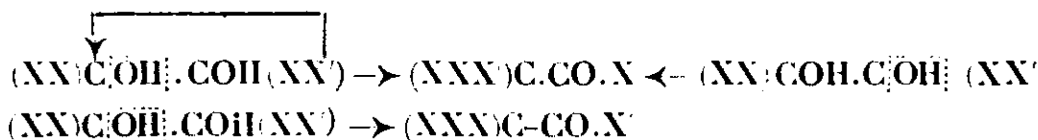
(I) (II) (III)

dans lesquels on compare X à X′, soit en les opposant deux fois dans le même dérivé (I) ce qui constitue la méthode la plus sûre(75); soit en les opposant une seule fois, mais en présence de deux autres substituants constitués par un même radical qui peut être identique à X′ ou à X (II) ou différent (III).

Jusqu'ici cette étude n'a été effectuée systématiquement qu'en utilisant une seule des trois réactions envisagées par nous (76) à savoir la déshydratation des pinacols et cela aussi bien en série cyclique qu'acyclique. Or, tandis que cette réaction est rigoureusement probante dans le cas des dérivés du type I ci-dessus pour lesquels le sens de la déshydratation est prouvé par la nature du produit obtenu :

elle peut comporter, pour les dérivés des types II et III, des causes d'incertitude résultant de ce que, suivant les aptitudes migratrices des divers radicaux, l'élimination de l'un ou de l'autre oxhydryle peut conduire à un même produit. C'est ainsi que pour les pinacols du type II, on peut, comme il est montré ci-après, obtenir deux cétones dont une seule est probante :



Elimination de l'OH de gauche.
Migration possible de X et de X′
(obtention possible de deux cétones.)

Elimination de l'OH de droite.
Migration exclusive de X
(obtention d'une seule cétone.)

On voit que des deux cétones possibles, une seule, la deuxième, est probante puisque l'autre peut résulter de l'élimination de chacun des deux oxhydryles. Ce n'est qu'en invoquant, lorsque cela est possible, les aptitudes migratrices de X ou de X′ qu'on pourrait décider entre les deux processus possibles.

Il en est de même avec les pinacols du type III qui d'ailleurs ont été peu étudiées et dont il est inutile que nous exposions en détail

(75) Il va de soi que les dérivés symétriques (XX′)C-C(XX′) ne peuvent être utilisés pour une telle détermination. Par contre ces dérivés sont d'une importance capitale au point de vue de l'étude des aptitudes migratrices.

(76) L'isomérisation de quelques oxydes d'éthylène dérivés des carbures (XX)C : C(X′X′) a été cependant étudiée (MEERWEIN, MONTAGNE, Jeanne LÉVY et LAGRAVE). Elle a lieu dans le même sens que la déshydratation des pinacols correspondants, c'est-à-dire avec rupture de l'oxygène pontal se produisant du même côté que l'élimination de l'oxhydryle. Les quelques exemples nouveaux que nos collaborateurs ont réalisés seront rapportés ici.

comment, parmi les trois cétones possibles, deux sont communes aux deux processus et ne peuvent par conséquent donner aucun renseignement sur la nature de l'oxhydryle éliminé. Quoi qu'il en soit de ces difficultés, nous verrons que dans la plupart des cas on peut tirer des conclusions qui le plus souvent sont très suffisantes.

Dans l'exposé qui sera fait ci-après concernant les dérivés tétrasubstitués, nous examinerons, d'une part, les dérivés acycliques ou tétraalcoylés, d'autre part, les dérivés cycliques qui comprendront : 1° les tétraarylés et divers dérivés mixtes.

I. — Dérivés tétraalcoylés.

Comparaison des radicaux acycliques entre eux.

Les dérivés tétraalcoylés dont il a été fait une étude systématique appartiennent aux deux types ci-dessus (I et II) dans lesquels, $X = X' = CH^3$ tandis que X'' est un radical variable (C^2 à C^5) ; l'étude de leur déshydratation conduit donc à la comparaison du radical méthyle (76) avec les divers autres radicaux acycliques. Comme nous l'avons exposé plus haut c'est surtout le type I qui est de beaucoup le plus intéressant car les résultats obtenus avec les dérivés de ce type sont absolument probants. Quant au type II, nous verrons que si son étude ne conduit pas à des résultats toujours probants, elle présente, par contre, le grand intérêt de ne pas conduire à des faits contradictoires et par conséquent de ne pas infirmer la théorie qui dès lors reste entière. Nous étudierons successivement les glycols appartenant à ces deux types.

1° *Diméthyl-dialcoylglycols dissym.* $(CH^3)^2C(OH).C(OH)R^2$.

a) *Comparaison directe.* — L'étude systématique de la déshydratation de ces glycols en vue de la comparaison directe des radicaux acycliques a été poursuivie presque simultanément par Meerwein (77) et par Parry (78) qui ont examiné quatre glycols homologues dans lesquels $R = C^2H^5$, C^3H^7, nC^4H^9 et iC^5H^{11}. Tandis que Meerwein a surtout étudié les trois premiers termes qu'il a soumis à l'action de SO^4H^2 concentré à froid, Parry a étudié le quatrième et les deux premiers dont il a réalisé la déshydratation par chauffage à l'ébullition avec SO^4H^2 à 50 0/0.

Nonobstant ces différences dans les conditions expérimentales et malgré certaines divergences apparentes (79), on peut, notamment

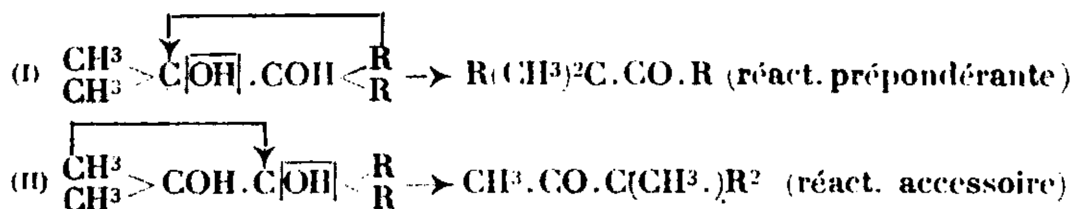
(76) Dans des cas isolés comme celui du diéthyldipropylglycol dissymétrique (Goldberger et Tandler, *Monatsh*, 1905, t. **26**, p. 1473) on a comparé l'éthyle au propyle ; mais le produit de la réaction considéré par les auteurs comme un oxyde et par Meerwein comme une cétone, n'a pas été identifié. La théorie permet de prévoir que par suite de la plus forte capacité affinitaire du propyle il doit se former dans ce cas un mélange des deux pinacolines possibles $C^3H^7(C^2H^5)^2C.CO.C^3H^7$ et $C^2H^5(C^3H^7)^2C.CO.C^2H^5$ avec prédominance de cette dernière.

(77) Meerwein pour $R = C^2H^5$, *Ann. Chem.*, 1913, t. **396**, p. 252 et pour $R = C^3H^7$, C^4H^9, *id.*, 1919, t. **419**, p. 139 et 146.

(78) Parry, *Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. **1170** et surtout 1915, t. **107**, p. 108.

(79) Voir la note (80) concernant les résultats de Parry.

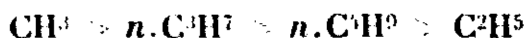
d'après les travaux de Meerwein dans lesquels la recherche des isomères a été spécialement effectuée, conclure que la déshydratation des diméthyldialcoylglycols dissymétriques donne lieu à un mélange des deux isomères possibles (80) et que les proportions de ces deux isomères dépendent de la nature des radicaux R. Ultérieurement Nyberg (81) a pu démontrer qu'il en est de même pour le diméthyldiéthylglycol dont la déshydratation par SO^4H^2 concentré à froid fournit, à côté d'une cétone formée en quantité prépondérante, une petite quantité de la cétone isomère qui avait échappé à Meerwein et à Parry. Ces résultats peuvent être exprimés par les deux réactions suivantes :



Les proportions suivant lesquelles se produisent ces deux réactions sont indiquées ci-après pour $R = C^2H^5$, nC^3H^7 et nC^4H^9 :

	I	II	
$R = C^2H^5$.............	95 0/0	5 0/0	(Nyberg)
$R = n.C^3H^7$...........	55	45	(Meerwein)
$R = n.C^4H^9$...........	65	35	(Meerwein)

Ainsi, ces résultats permettent de conclure que la *capacité affinitaire du radical méthyle l'emporte sur celle des autres radicaux acycliques. Ces derniers peuvent, par rapport au méthyle, être classés dans l'ordre suivant d'après leurs capacités affinitaires décroissantes* :



On voit que ces radicaux présentent dans la valeur de leurs capacités affinitaires une périodicité qui est en accord avec la théorie de l'affinité variable.

b) *Comparaison indirecte.* — Une autre série de glycols du même type peut permettre de tirer également des déductions concernant les capacités affinitaires de radicaux acycliques, non plus en les comparant directement entre eux, mais indirectement par rapport à un troisième. C'est ainsi que l'étude des glycols dérivés du cyclopentane et du cyclohexane a permis à Meerwein de comparer respectivement deux paires de radicaux méthyles, éthyles et propyles à une chaîne fermée comprenant cinq (cyclopentane) ou six atomes

(80) Pour ce qui concerne la déshydratation du dipropyldiméthylglycol, Parry a certainement obtenu un mélange car d'une part l'oxydation du produit de la réaction lui a fourni de l'acide α.α-diméthyl-*n*-valérique provenant de la cétone la plus abondante (diméthyl-4-4-octanone-5); d'autre part l'action de la semicarbazide lui a permis d'isoler une semicarbazone (F. 145° au lieu de 149°) qui est la moins soluble et qui correspond à la cétone la moins abondante.

(81) Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1960.

de carbone (cyclohexane). Voici les résultats obtenus en ce qui concerne chacun des deux modes réactionnels possibles.

Elimination de l'oxhydryle du côté du cycle

$C^5H^8C\,OH.COH(RR)$

pour R = CH^3	0 0/0
pour R = C^2H^5	90
pour R = C^3H^7	36

$C^6H^{10}\,OH.COH(RR)$

pour R = CH^3	66 0/0
pour R = C^2H^5	100

Elimination de l'oxhydryle du côté des radicaux acycliques

$C^5H^8COH.C\,OH(RR)$

pour R = CH^3	100 0/0
pour R = C^2H^5	10
pour R = C^3H^7	64

$C^6H^{10}OH.C\,OH(RR)$

pour R = CH^3	33 0/0
pour R = C^2H^5	0

Ces résultats montrent que, comparés à une même chaîne fermée, les radicaux acycliques étudiés se classent dans l'ordre suivant d'après leurs capacités affinitaires décroissantes :



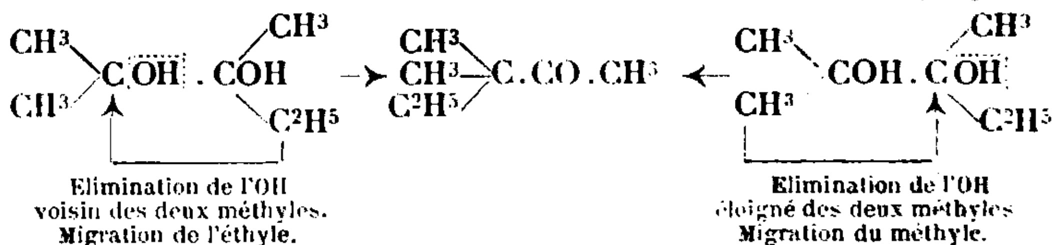
$$CH^3 > C^3H^7 > C^2H^5$$

Ici encore on retrouve la périodicité déjà observée ci-dessus en parfait accord avec la théorie de l'affinité variable.

D'autre part, ces résultats montrent que les deux liaisons par lesquelles chaque atome de carbone des chaînes cycliques en C^5 et en C^6 est relié aux atomes voisins n'ont pas la même valeur dans chacun de ces cycles ; les influences exercées par les CH^2 fixés sur le carbone porteur de l'oxhydryle sont plus marquées dans la chaîne en C^6 que dans celle en C^5.

2° *Triméthylalcoylglycols* $(CH^3)^2C(OH).C(OH)(CH^3)R$. — L'étude systématique de la déshydratation de ces glycols a été surtout effectuée par Locquin et Leers. Déjà pour le premier terme, étudié antérieurement et avec un égal insuccès par tant de chercheurs, terme dans lequel $R = C^2H^5$, Meerwein avait montré que sa déshydratation par SO^4H^2 concentré à froid fournit un unique produit la diméthyl-3.3-pentanone (82).

Or, comme nous l'avons exposé ci-dessus, ce produit peut résulter de l'élimination de l'un ou de l'autre des deux oxhydryles :



Elimination de l'OH voisin des deux méthyles. Migration de l'éthyle.

Elimination de l'OH éloigné des deux méthyles. Migration du méthyle.

Il s'ensuit qu'une telle réaction ne nous apprend rien au point de vue de l'influence qu'exercent les capacités affinitaires des radicaux CH^3 et C^2H^5 sur la stabilité des oxhydryles placés à leur voisinage. C'est ce qui sans doute conduisit Meerwein à abandonner leur étude qui fut reprise par Locquin (83) à l'occasion d'une nouvelle méthode de préparation de ces pinacones.

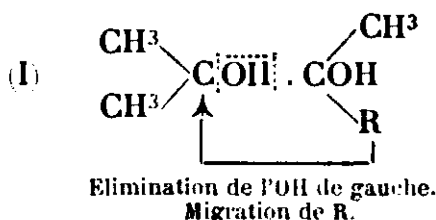
(82) MEERWEIN, *loc. cit.*, 1913, t. 396, p. 256.

(83) LOCQUIN et SUNG, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 753; LOCQUIN et LEERS, *id.* 1926, t. 39, p. 126, 433, 655; LEERS, *id.*, 1926, t. 39, p. 651.

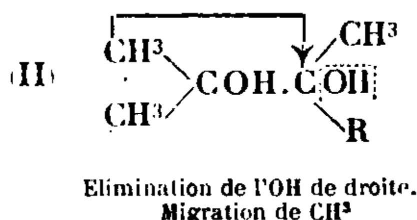
Locquin et ses collaborateurs ont étudié les 5 homologues supérieurs $(CH^3)^2COH.COH(CH^3)R$ dans lesquels $R = nC^3H^7$, iC^3H^7, nC^4H^9, iC^4H^9, iC^5H^{11} et ils ont pu, avec ces 5 dérivés, confirmer les résultats obtenus par Meerwein avec leur homologue inférieur, à savoir la formation exclusive ou presque exclusive des cétones $R(CH^3)^2C.CO.CH^3$. Locquin et Leers sont, en outre, parvenus à écarter le seul fait contradictoire existant dans la littérature (84) concernant un autre glycol homologue, celui dans lequel R est un radical butyle tertiaire. La déshydratation de ce glycol fournit surtout la tétraméthyl-2.2.3.3-pentanone-4 $(CH^3)^3C(CH^3)^2C.CO.CH^3$. Quant à la cétone isomère $(CH^3)^3C.CO.C(CH^3)^3$ que Richard avait cru être l'unique produit de la réaction (84), elle ne se forme qu'en faible quantité (un dixième environ).

Ainsi, pour ce qui concerne les faits, le travail si intéressant de Locquin et Leers nous montre que la déshydratation des glycols $(CH^3)^2COH.COH(CH^3)R$ conduit avec une remarquable régularité à la formation presque exclusive des cétones $R(CH^3)^2C.CO.CH^3$.

Or, comme le font remarquer très justement Locquin et Leers et comme nous l'avons signalé ci-dessus, ces cétones peuvent résulter des deux processus réactionnels suivants :



Elimination de l'OH de gauche.
Migration de R.



Elimination de l'OH de droite.
Migration de CH³

Mais s'ensuit-il, comme l'écrivent ces auteurs (85), que « si l'on cherche à approfondir davantage ces réactions et en particulier si l'on tient compte des notions de « capacités affinitaires » des différents radicaux et de leurs « aptitudes migratrices », l'on se heurte bientôt à des contradictions entre les résultats expérimentaux et les déductions d'ordre théorique ».

Ces prétendues contradictions ne résulteraient-elles pas simplement de ce que MM. Locquin et Leers ne semblent pas avoir songé à la possibilité de l'existence simultanée des deux réactions I et II. Or, la notion de capacité affinitaire et, mieux encore, les faits expérimentaux rapportés plus haut et dus à Meerwein et à Nyberg, montrent que pour les glycols $R(CH^3)COH.COH(CH^3)R$ c'est-à-dire pour des glycols dont la déshydratation s'effectue sans qu'intervienne aucune question d'aptitudes migratrices, les deux réactions de déshydratation peuvent avoir lieu simultanément, et cela dans des proportions qui varient suivant les capacités affinitaires des radicaux substituants, proportions qui, pour la réaction pré-

(84) Richard, *Ann. Chim.* et *Phys.*, 1910, t. **21**, p. 391. D'après Locquin et Sung, l'erreur de Richard tient à ce que la cétone la plus abondante est très volatile d'où son entraînement possible au cours de la distillation dans le vide. D'autre part, Locquin et Sung ont montré que les divers réactifs (SO^4H^2 concentré et acides dilués) conduisent, à quelques variantes près, aux mêmes résultats.

(85) Locquin et Leers, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. **39**, p. 657.

pondérante vont de 95 0/0 (pour R=C^2H^5) à 55 0/0 (pour R=$n C^3H^7$).

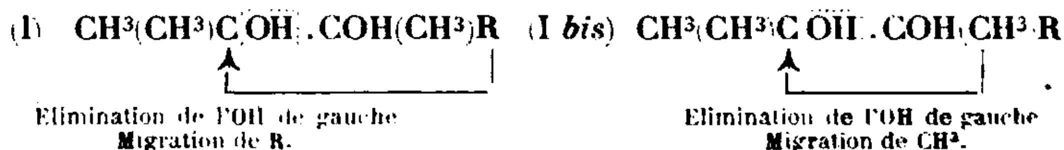
Si l'on envisage pour les glycols de Locquin et Leers des proportions analogues (ou plutôt des proportions un peu moindres puisque dans le cas des glycols de Locquin et Leers un seul radical R exerce son influence au lieu de deux dans les cas de Meerwein et de Nyberg), on peut admettre que les deux réactions ci-dessus s'effectuent approximativement dans la proportion de 90 à 50 0/0 pour la première (I) et de 10 à 50 0/0 pour la seconde (II), suivant que R est un éthyle, un propyle ou un butyle.

Donc rien ne s'oppose en principe à ce que les deux réactions ci-dessus s'accomplissent simultanément et rien ne permet d'exclure l'une au profit de l'autre. Sans doute on pourrait théoriquement présumer que la réaction I l'emporte sur la réaction II (86), ce qui serait d'accord avec les conclusions déjà formulées ci-dessus à savoir que la capacité affinitaire du méthyle est supérieure à celles des radicaux acycliques; mais il est préférable de ne tirer aucune conclusion de cette réaction, dont nous venons de voir que les deux mécanismes par lesquels on peut l'interpréter conduisent à des conclusions opposées, $CH^3>R$ et $R>CH^3$.

Quoi qu'il en soit aucune contradiction réelle entre les faits et la théorie pour ce qui concerne l'influence exercée par les capacités affinitaires des radicaux sur l'élimination des oxhydryles.

Voyons maintenant si, en ce qui concerne l'influence des aptitudes migratrices qui seront étudiées dans le mémoire suivant, on peut relever quelques contradictions dans les faits expérimentaux établis par MM. Locquin et Leers.

A côté de la réaction principale et généralement exclusive dont nous venons de voir que pour une part très importante allant de 50 à 90 0/0, elle peut être formulée d'après le schéma (I) ci-après, on sait que M. Locquin et ses collaborateurs ont montré qu'il se produit simultanément, et seulement pour R=C^3H^7 et C^4H^9 tertiaire, une réaction accessoire dont les proportions sont insignifiantes et qui doit être formulée d'après le schéma (I *bis*) :


(I) $CH^3(CH^3)C(OH).COH(CH^3)R$ (I *bis*) $CH^3(CH^3)C(OH).COH(CH^3)R$

Élimination de l'OH de gauche Migration de R. — Élimination de l'OH de gauche Migration de CH^3.

Que nous montrent, au point de vue des aptitudes migratrices ces deux réactions si inégales en importance? Elles établissent d'une manière péremptoire que les aptitudes migratrices du radical méthyle sont nettement inférieures à celles des radicaux propyle et butyle tertiaire, puisque sur les 50 à 90 0/0 (50 0/0 au minimum) de cétone devant être formée comme nous l'avons vu ci-dessus d'après le mécanisme I qui comporte la migration de R, il ne se

(86) La formation dans certains cas de la cétone $(CH^3)^2C.CO.R$ en petite quantité permet d'affirmer la réalité de l'élimination de l'oxhydryle de gauche (schéma I) alors qu'il n'existe aucune preuve absolue pour affirmer la réalité de l'élimination de l'oxhydryle de droite (schéma II).

produit que des quantités insignifiantes provenant du mécanisme (I *bis*) comportant la migration du méthyle.

Il ressort de l'ensemble de ces faits que dans la déshydratation des glycols $(CH^3)^2COH.COH(CH^3)R$ les aptitudes migratrices des radicaux acycliques R l'emportent toujours sur le méthyle et le plus souvent d'une manière exclusive. Ce n'est, en effet, que lorsque R est un *n* propyle ou un butyle tertiaire que les aptitudes migratrices de ces deux radicaux deviennent un peu moins marquées, tout en restant fortement prépondérantes et par conséquent nettement supérieures à celle du méthyle.

Y a-t-il là une contradiction quelconque avec les faits expérimentaux actuellement connus?

N'avons-nous pas maintes fois signalé que dans la plupart des cas, et dans des réactions très diverses, les aptitudes migratrices du radical méthyle sont inférieures à celles des autres radicaux acycliques? Nous en citerons encore un exemple typique celui qui a été si bien mis en évidence par Nyberg, à savoir le cas du diméthyldiéthylglycol symétrique dans lequel les capacités affinitaires sont précisément sans influence, alors qu'interviennent seules les aptitudes migratrices des radicaux méthyle et éthyle. Or dans ce cas bien typique, Nyberg a constaté que les aptitudes migratrices de l'éthyle l'emportent sur celle du méthyle, mais non d'une manière exclusive (88). Ainsi, aussi bien au point de vue des capacités affinitaires que des aptitudes migratrices, les faits apportés par M. Locquin et Leers ne font apparaître aucune contradiction entre l'expérience et la théorie et, à cet égard, si à cause de la structure même des composés en jeu, aucune preuve absolue ne peut être donnée en faveur des deux mécanismes proposés par nous et surabondamment prouvés par ailleurs, nous devons reconnaître qu'ils n'apportent également aucune preuve décisive infirmant nos théories.

II. Glycols tétrasubstitués cycliques.

Au point de vue de l'étude des capacités affinitaires, les glycols tétrasubstitués cycliques peuvent se diviser en plusieurs groupes: d'une part, les dialcoylarylglycols (ArR)COH.COH(RR) et (ArR')COH.COH(RR'), les dialcoyldiarylglycols dissymétriques (ArAr)COH.COH(RR) et, enfin les triarylalcoylglycols (ArR)COH.COH(ArR) et (ArAr')COH.COH(Ar'R) qui, tous les trois, permettent de comparer les capacités affinitaires relatives de Ar et de R; d'autre part les tétraarylglycols (ArAr)COH.COH(Ar'Ar') et (ArAr)COH.COH(ArAr') qui permettent de comparer les capacités affinitaires relatives de Ar et de Ar'. Nous étudierons d'abord ces derniers puis successivement les divers autres.

(88) On notera, en effet, que dans ce cas, comme dans deux de ceux décrits par Locquin et Leers, la migration du radical opposé au méthyle quoique prépondérante n'est pas exclusive; elle s'effectue dans la proportion de 80 0/0 environ. Par contre, dans des cas analogues étudiés par nous ou par Meerwein et qui seront rapportés plus loin (p. 1692), il se produit sous l'influence de l'acide sulfurique dilué et à chaud une migration *exclusive* du radical acyclique opposé au méthyle.

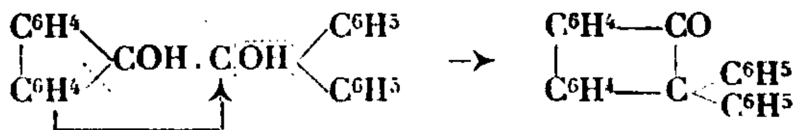
1° *Dérivés tétraarylés : comparaison des radicaux cycliques entre eux.* — Parmi les tétrarylglycols permettant de comparer les capacités affinitaires des radicaux cycliques entre eux, à savoir ceux répondant aux deux types suivants (89) :



(ArAr)COH.COH(Ar'Ar')   (ArAr)COH.COH(ArAr')

aucun n'a été préparé et étudié jusqu'ici en vue de sa déshydratation.

Signalons toutefois qu'une pinacone cyclique dissymétrique a été préparée par Meerwein dans la série du fluorène, le diphényldiphénylène glycol asymétrique (90); sa déshydratation a fourni la diphényl-9.9-phénanthrone :



L'élimination de l'oxhydryle a donc eu lieu du côté des deux phényles ce qui prouve que leur capacité affinitaire est plus forte que celle du diphénylène. Mais c'est là un cas particulier qui, pour nous, est sans grand intérêt, et l'on peut dire qu'aucune pinacone tétraarylée, ou même tri- et diarylée dissymétrique n'a été étudiée jusqu'à présent au point de vue des capacités affinitaires.

2° *Glycols tétrasubstitués mixtes : comparaison des radicaux cycliques aux acycliques.* — Nous examinerons successivement les aryltrialcoylglycols, les diaryldialcoylglycols dissymétriques et les triarylalcoylglycols.

a) *Aryltrialcoylglycols* (ArR)COH.COH(RR). — A ce groupe appartient un seul cas, celui du phényltriméthylglycol décrit par Lépine en 1912 (91) mais dont la déshydratation ne semble pas avoir été étudiée.

b) *Diaryldialcoylglycols dissymétriques* $Ar^2COH.COH(R)^2$. — Dans ce groupe on n'a guère étudié que quelques glycols dans lesquels $Ar=C^6H^5$ (92) alors que les deux radicaux R sont tantôt identiques et constitués par un méthyle (93) ou par divers autres

(89) On pourrait également envisager un troisième type (ArR)COH COH(Ar'R) permettant de comparer Ar et Ar'; ce type n'a pas encore été étudié jusqu'ici

(90) ERDMANN (thèse Rostock, 1910) a bien préparé le diphényl-di-*p*-tolylglycol dissymétrique mais ne semble pas avoir étudié sa déshydratation. Par contre, divers tétraarylglycols symétriques qui sont sans intérêt au point de vue des capacités affinitaires seront cités dans notre quatrième mémoire sur les aptitudes migratrices.

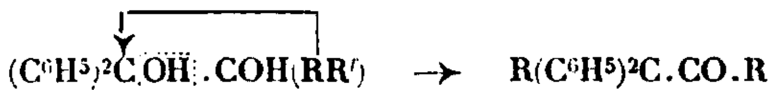
(91) LÉPINE, *J. Soc. Phys. Ch. russe*, 1912, t. **44**, p. 1165.

(92) PARRY, dans un premier mémoire, *Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 1170, a bien étudié la déshydratation du dinaphtyldiméthylglycol mais il ne donne pas la structure du produit obtenu qui doit certainement être $(C^{10}H^7)^2(CH^3)C.CO.CH^3$.

(93) MEERWEIN, *Ann. Chem.*, 1913, t. **396**, p. 259; PARRY, *Chem. Soc.* 1915, t. **107**, p. 108; ERDMANN, Thèse Rostock, 1910. Mme RAMART-LUCAS et SALMON-LEGAGNEUR. *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. **45**, p. 733. Ces derniers auteurs ont effectué la déshydratation non seulement comme leurs

radicaux, tantôt différents et constitués soit par un méthyle et un benzyle (94), soit par un méthyle et un éthyle (95).

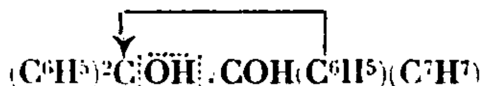
Dans les trois cas c'est l'oxhydryle placé du côté des deux phényles qui s'élimine (96) :



$$(C^6H^5)^2C.OH.COH(RR') \rightarrow R(C^6H^5)^2C.CO.R$$

Ces réactions sur lesquelles nous reviendrons dans notre quatrième mémoire introductif, présentent le grand intérêt, lorsque R et R' sont différents, de permettre la comparaison de ces radicaux entre eux au point de vue de leurs aptitudes migratrices. Quoiqu'il en soit elles confirment ce que l'on savait déjà concernant *les capacités affinitaires des radicaux cycliques : deux phényles sont, dans tous les cas, supérieurs à deux radicaux acycliques quelconques.*

c) *Triarylalcoylglycols* $Ar^2COH.COH(ArR)$. — Les deux cas étudiés dans ce groupe sont celui déjà ancien du triphénylbenzylglycol examiné par Orékhoff (97) en 1919 et celui du triphénylméthylglycol tout récemment étudié par Bergmann (98). Comme on pouvait s'y attendre, puisque le benzyle et le méthyle sont des radicaux dont la capacité affinitaire est plus faible que celle des radicaux cycliques, l'élimination de l'oxhydryle doit avoir lieu du côté des phényles, c'est en effet ce que l'on observe et ce qui permet de conclure une fois de plus que la *capacité affinitaire du phényle est plus forte que celle du benzyle et du méthyle.*



$$(C^6H^5)^2C.OH.COH(C^6H^5)(C^7H^7)$$

prédécesseurs par les agents acides mais aussi par l'action de la chaleur seule (vers 300°). De plus ils ont réalisé dans les mêmes conditions l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant qui fournit la même cétone.

(94) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 312 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 772.

(95) Erdmann (*loc. cit.*) a préparé quelques autres glycols analogues $(C^6H^5)^2C(OH).C(OH)RR$ dans lesquels $R = C^2H^5$, nC^3H^7 et iC^3H^7 mais la déshydratation n'en a pas été étudiée ou les produits identifiés.

(96) En soumettant, comme l'avait fait Parry, le diphényldiméthylglycol dissymétrique à l'action mixte éthérifiante et déshydratante de l'anhydride acétique contenant quelques gouttes d'acide sulfurique, Mme Ramart-Lucas et M. Salmon-Legagneur (*loc. cit.* p. 732) ont obtenu l'élimination de l'autre oxhydryle avec formation de la cétone $C^6H^5(CH^3)^2C.CO.C^6H^5$. Cette réaction anormale, puisque en contradiction avec celles exposées ci-dessus, pourrait faire douter de l'influence des radicaux substituants sur l'orientation de la déshydratation des α-glycols. Peut-être s'explique-t-elle par ce fait que l'acétylation, qu'elle soit simple ou double comme cela s'observe avec d'autres glycols, modifie, comme nous l'avons observé nous-mêmes dans d'autres cas, la stabilité des oxhydryles.

(97) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 179.

(98) Bergmann, *Ann. Chem.*, 1930, t. **479**, p. 51.

Ici encore le principal intérêt de cette étude est de montrer que les aptitudes migratrices du phényle l'emportent d'une manière exclusive sur celles du benzyle; nous y reviendrons dans le mémoire introductif suivant qui est consacré spécialement à l'étude des aptitudes migratrices.

Conclusions.

I. Radicaux cycliques comparés entre eux.

Comme nous l'avons exposé ci-dessus, les radicaux cycliques ont pu être comparés entre eux, soit *directement* et deux à deux, en les examinant dans un même composé où ils se trouvent placés dans une position symétrique Ar.CH.CH.Ar', soit *indirectement* en les comparant successivement dans plusieurs composés de même structure et dans lesquels seuls les radicaux Ar et Ar' à comparer varient, tandis que le ou les radicaux comparateurs restent fixes, ceux-ci étant constitués tantôt par un radical cyclique comme dans Ar.CH.CH.Ar', et Ar.CH.CH.Ar''. tantôt par deux radicaux acycliques comme dans (RR')C.CH.Ar' et (RR')C.CH.Ar''; c'est cette dernière méthode qui a été généralement la plus employée.

1° *Comparaison directe.* — L'étude de la déshydratation des glycols Ar.CHOH.CHOH.Ar' et de l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants (voir p. 1627) a permis dans divers cas d'établir que les capacités affinitaires des radicaux anisyle et pipéronyle sont supérieures à celles du phényle. On a poussé plus loin cette comparaison en associant au phényle un radical acyclique tel que l'éthyle, comme dans le cas de la déshydratation du glycol An.CHOH.COH(C^6H^5)C^2H^5 (voir n° 11 du tableau, p. 1639), ou mieux encore un phényle comme pour l'isomérisation de l'oxyde An.CH : C(C^6H^5)^2 (voir p. 1641); dans les deux cas, la rupture a lieu du côté de l'anisyle; la capacité affinitaire de l'anisyle associé à H, l'emporte donc non seulement sur un phényle associé à un éthyle, mais aussi sur deux phényles.

2° *Comparaison indirecte.* — Parmi les méthodes de comparaison indirecte celle qui a été la plus étudiée consiste à comparer un radical cyclique à deux radicaux acycliques quelconques pouvant être identiques Ar.CH.C(RR) ou différents Ar.CH.C(RR'). On a pu comparer ainsi l'anisyle et ses deux isomères ortho et méta, le pipéronyle, le *p*-tolyle et le phényle à deux méthyles (p. 1629); on comparé également l'anisyle ainsi que le phényle à deux radicaux différents CH^3+C^2H^5 (voir p. 1634). Dans tous les cas, la capacité affinitaire de l'anisyle est supérieure à celle du phényle. En définitive les divers radicaux étudiés se classent comme suit (p. 1632).

Anisyle > Pipéronyle, *p*-Tolyle / *o*-Méthoxyphényle > *m*-Méthoxyphényle > Phényle

Ainsi les capacités affinitaires de tous les radicaux cycliques jusqu'ici étudiés l'emportent sur celle du phényle; ceux à substi-

tution méthoxylée (anisyle) plus que ceux à substitution méthylée (*p*-tolyle). L'influence des positions ortho, méta et para pour les dérivés monosubstitués n'a été examinée que sur les dérivés méthoxylés ; elle permet de classer ces positions dans l'ordre suivant où cette influence va en décroissant :

Para (anisyle) > Ortho > Méta

Ces conclusions sont très suffisamment d'accord avec les résultats fournis par d'autres méthodes, résultats que nous avons réunis dans notre rapport à la 2e Conférence Solvay (1925) et qui permettent dans l'ensemble d'établir le classement suivant :

Anisyle > *p*-Tolyle > *o*-Méthoxyphényle > *m*-Méthoxyphényle > Phényle

o-Tolyle > *p*-Tolyle > *m*-Tolyle (99).

On peut donc parler de capacités affinitaires des radicaux cycliques et de l'influence que ces radicaux exercent non seulement sur le sens suivant lequel s'effectuent les diverses réactions d'addition ou d'élimination, mais aussi, comme nous allons le voir dans le prochain mémoire, sur les aptitudes migratrices.

II. Radicaux acycliques comparés entre eux (100).

Ces radicaux ont été comparés tantôt *directement* en recourant à l'étude de la déshydratation des pinacols (RR)COH.COH(R'R') ou (RR)COH.COH(RR') (comparaison de R et de R'), tantôt *indirectement* en appliquant les trois réactions employées par nous à toute une série de dérivés répondant aux types Ar.CH.C(RR), Ar.CH.C(RR') et Ar.CH.C(R'R') ce qui, lorsque Ar et R sont maintenus constants, permet de comparer R' à R.

1° *Comparaison indirecte.* — Cette comparaison n'a été effectuée jusqu'ici qu'entre le méthyle et les quatre radicaux acycliques qui sont ses homologues, et seulement (101) en recourant à la déshydratation des pinacols $(CH^3)^2COH.COH(R)^2$. Comme nous l'avons vu (p. 1645), cette réaction conduit à un mélange des deux cétones possibles $R(CH^3)^2C.CO.R$ et $CH^3.CO.C(R)^2CH^3$ qui sont formées en proportions variables suivant la nature des radicaux R, mais toujours avec prépondérance de la cétone $CH^3.CO.C(R)^2CH^3$, ce qui montre que les capacités affinitaires du méthyle sont toujours

(99) Ici l'ordre n'est pas exactement le même que pour les radicaux méthoxyphényles, mais la position méta reste la moins favorable.

(100) Nous avons rangé parmi les radicaux acycliques les radicaux mixtes aralcoylés tels que le benzyle et ses homologues $C^6H^5(CH^2)^n$.

(101) Nous avons montré (p. 1646) que la déshydratation des pinacols $(CH^3)^2COH.COH(CH^3)R$ avec formation prépondérante et le plus souvent même exclusive des cétones $R(CH^3)^2C.CO.CH^3$ ne permet de tirer aucune conclusion sûre concernant les capacités affinitaires.

supérieures à celles des autres radicaux alcoyle. D'après les proportions relatives des deux cétones ainsi obtenues les radicaux peuvent être classés dans l'ordre suivant $CH^3 > C^3H^7 > nC^4H^9 > C^2H^5$ dans lequel n'intervient évidemment pas le poids moléculaire des radicaux envisagés, mais où l'on constate un caractère de périodicité qui est en accord avec la théorie de l'affinité variable (p. 1645).

2° *Comparaison indirecte.* — Par l'étude comparative des deux types suivants $C^6H^5.CH.C(CH^3)^2$ et $C^6H^5.CH.C(CH^3)R$, effectuée en recourant aux trois réactions habituelles, déshydratation des glycols, isomérisation des oxydes et fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques correspondants, on a pu comparer les capacités affinitaires de quelques radicaux acycliques R (éthyle, propyle, benzyle) par rapport au méthyle. Pour ces trois radicaux (p. 1633 à 1635), les capacités affinitaires se sont montrées inférieures, notamment celles du méthyle $CH^3 > {C^3H^7 \atop C^2H^5} > C^6H^5.CH^2$.

La même comparaison indirecte effectuée non plus sur des glycols trisubstitués et par rapport à un phényle, mais sur des pinacones et par rapport à un noyau hydrocyclique en C^5 ou en C^6 a conduit par l'étude des proportions de produits cétoniques formés à des conclusions plus précises encore (p. 1646) concernant les trois premiers radicaux aliphatiques ceux-ci se classant comme suit d'après leurs capacités affinitaires décroissantes $CH^3 > C^3H^7 > C^2H^5$.

En définitive les conclusions auxquelles aboutissent les deux méthodes sont très concordantes. Sans doute elles ne portent pas sur un grand nombre de radicaux, mais ceux-ci sont parmi les plus importants.

III. Radicaux cycliques et acycliques.

Les capacités affinitaires des radicaux cycliques, quels qu'ils soient, l'emportent dans tous les cas sur celle du méthyle, ainsi que le montre la déshydratation des deux glycols suivants, le phénylméthylglycol (p. 1627) et le diphényldiméthylglycol (p. 1649) dans lesquels se trouvent opposés, d'un côté, un ou deux radicaux phényle, qui sont les plus faibles parmi les radicaux à forte capacité affinitaire, de l'autre un ou deux radicaux méthyle, qui sont les plus forts parmi les radicaux à faible capacité affinitaire :


$(C^6H^5)^2C\vdots OH\vdots.COH(CH^3)^2$

D'où $2C^6H^5 > 2CH^3$


$C^6H^5.CH\vdots OH\vdots.CHOH.CH^3$

D'où $C^6H^5 > CH^3$

Il en est de même dans les deux cas suivants qui concernent, l'un la fixation de l'acide hypoiodeux sur le phénylméthyléthylène symétrique ; l'autre l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant, ces deux réactions ont lieu d'une manière unilatérale (p. 1627), la rupture de la liaison oxydique et la fixation de l'oxhydryle de IOH s'effectuant exclusivement du côté du radical phényle :


$C^6H^5\text{-}CH\text{-}\vdots\text{-}O\text{-}CH.CH^3$

Isomérisation.

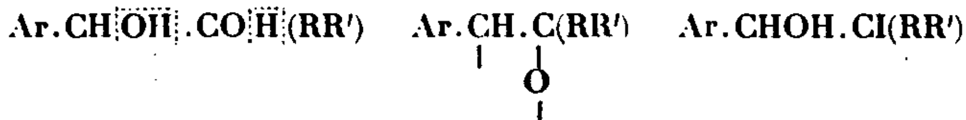

$C^6H^5.CHOH.CHI\text{-}CH^3$

Fixation unilatérale de IOH.

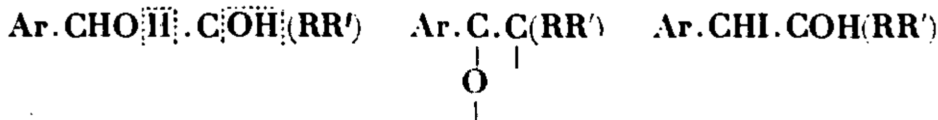
Il était à prévoir que dans les homologues résultant de substitutions effectuées soit du côté du radical alcoylé, soit du côté du radical arylé, les capacités affinitaires de ce dernier, qui le plus souvent sont supérieures à celles du phényle, l'emporteraient sur les capacités affinitaires des autres radicaux acycliques qui sont toutes inférieures à celles du méthyle. C'est ce qu'on observe en effet en remplaçant C^6H^5 ou CH^3 par divers radicaux homologues, à savoir par l'anisyle, le tolyle, etc., pour ce qui concerne le phényle, et par l'éthyle, le propyle, le benzyle, etc., pour ce qui est du méthyle (p. 1627).

Il va de soi que les mêmes constatations s'observent *a fortiori* avec les dérivés (ArAr′)C.CH.R, non seulement pour la déshydratation des glycols (ArAr′)COH.CHOH.R et l'isomérisation des oxydes correspondants, mais aussi pour la fixation de l'acide hypoiodeux sur les composés (ArAr′)C : CH.R (voir p. 1636-1637).

Dérivés Ar.CH.C(RR′). — Par contre, avec les dérivés Ar.CH.C(RR′) les diverses réactions étudiées peuvent s'effectuer dans l'une ou dans l'autre des deux directions théoriquement possibles, soit même simultanément dans ces deux directions, suivant les rapports existant entre les capacités affinitaires des radicaux R et R′ d'une part, et de l'autre, celles de Ar et de H. Lorsque ces dernières l'emportent, les trois réactions étudiées ont lieu comme suit :



Dans le cas contraire, elles se produisent en sens inverse.



De cette manière un radical cyclique quelconque, associé à l'hydrogène, peut être comparé à deux radicaux acycliques. Dans le cas où ce sont les deux radicaux acycliques qui l'emportent, la conclusion est formelle, le radical cyclique est nécessairement plus faible que les deux radicaux acycliques; dans le cas contraire c'est-à-dire pour $Ar + H > R + R'$, on ne peut savoir dans quelle mesure H intervient pour que Ar l'emporte ainsi sur $R + R'$. On peut toutefois admettre que la capacité affinitaire de Ar est très approchée de celle de $R + R'$ et peut être même égale ou supérieure notamment pour des radicaux R et R′ à faible capacité affinitaire.

En définitive les résultats des comparaisons effectuées avec les nombreux dérivés étudiés ont permis d'établir les divers classements suivants :

1° (Anisyle) : $An + H > R + R'$ (même pour $R = R' = CH^3$)
Etude des glycols et des oxydes (p. 1634).

2° (Phényle) : $2CH^3 > C^6H^5 + H = (CH^3 + R$ ou $R + R')$
Etude des glycols, oxydes, iodhydrines (p. 1630 à 1634).

$2CH^3 > C^6H^5 + H > R +$ Benzyle (ou deux benzyles)
Etude des glycols et des oxydes (p. 1635).

On a pu ainsi établir le classement d'ensemble (102) suivant :



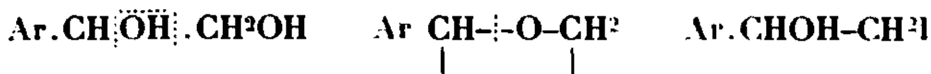
An > $2CH^3$ > Phényle $= CH^3 + C^2H^5 = CH^3 + C^3H^7$ > CH^3 + Benzyle

IV. Hydrogène et radicaux aryles et alcoyles.

De même qu'on a pu comparer entre eux au point de vue de leurs capacités affinitaires les radicaux aryles et alcoyles, de même ceux-ci peuvent être les uns et les autres comparés à l'hydrogène. Ce que nous savons déjà concernant la moindre stabilité de l'oxhydryle ou des halogènes fixés au carbone lorsque l'on effectue sur ce carbone diverses substitutions carbonées, c'est-à-dire lorsqu'on remplace les hydrogènes par des radicaux organiques, nous permet de prévoir que les capacités affinitaires de l'hydrogène sont inférieures à celles des principaux radicaux alcoyles et surtout des radicaux aryles. C'est bien ce que montre l'expérience lorsqu'on applique les trois réactions étudiées par nous dans ce mémoire à des dérivés tels que X.CH.CH^2 et (XX)C.CH^2 dans lesquels un ou deux H se trouvent opposés à un ou deux radicaux aryles ou alcoyles.

C'est seulement pour quelques radicaux aralcoyles, tels que le benzyle et ses homologues $Ar(CH^2)^n$, que les capacités affinitaires comparées à celles de H se trouvent très voisines, au point d'être, comme c'est le cas pour le benzyle, tantôt supérieures, tantôt inférieures à celle de l'hydrogène. Aussi examinerons-nous à part ces radicaux. Ce chapitre comprendra donc les trois paragraphes ci-après, comportant l'un la comparaison de H avec les radicaux aryles, l'autre avec les radicaux alcoyles et le troisième avec les radicaux aralcoyles (benzyle et homologues).

1° *Hydrogène et radicaux aryles.* — Dans tous les cas qui ont été jusqu'ici étudiés et qui concernent les composés aryléthyléniques aussi bien pour la fixation de IOH sur les dérivés Ar.CH : CH^2 que pour l'isomérisation de leurs oxydes et la déshydratation des glycols correspondants, on constate que les capacités affinitaires du radical aryle l'emportent toujours sur celle de l'hydrogène (p. 1621) de sorte que les trois réactions ci-dessus ont lieu comme suit :



Ar.CH⁝OH⁝.CH^2OH Ar CH–⁝–O–CH^2 Ar.CHOH–CH^2I

A plus forte raison les réactions se passent-elles de la même manière lorsqu'on les étudie sur les dérivés disubstitués (p. 1624) qui correspondent aux types suivants (ArR)C.CH^2 et $(Ar)^2$C.CH^2.

(102) Ce classement permet en outre de comparer entre eux soit les radicaux cycliques anisyle et phényle (An > Ph), soit les radicaux acycliques, ces derniers pouvant être rangés dans le même ordre que ci-dessus à savoir Méthyle > Propyle ou Ethyle > Benzyle.

On peut également comparer Ar et H en recourant à des dérivés trisubstitués (103) du type $(Ar)^2C.CH.Ar$; on constate en effet que la déshydratation des glycols correspondants s'effectue avec départ de l'oxhydryle tertiaire (p. 1642). En définitive on peut conclure que les capacités affinitaires des radicaux aryles l'emportent toujours sur celles de l'hydrogène.

2° *Hydrogène et radicaux alcoyles.* — L'étude de la déshydratation des alcoylglycols $R.CHOH.CH^2OH$ et de l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants n'a été effectuée que sur deux termes inférieurs dans lesquels $R=CH^3$ et $i\,C^3H^7$. Dans les deux cas on a obtenu pour les deux réactions envisagées un mélange des deux produits possibles $R.CO.CH^3$ et $R.CH^2.CHO$ ce qui tendrait à faire admettre que CH^3 et $i\,C^3H^7$ ont des capacités affinitaires voisines de celles de H; toutefois il convient de remarquer que les proportions des deux produits n'ont pas toujours été déterminées et qu'on n'a pas étudié dans quelle mesure les aldéhydes $R.CH^2.CHO$ sont susceptibles dans les conditions réactionnelles de se transformer en $R.CO.CH^3$ (104).

Par contre, l'isomérisation des oxydes d'heptylène et d'isoheptylène (p. 1621) a conduit exclusivement aux aldéhydes correspondants, ce qui permet de conclure que les capacités affinitaires des radicaux amyle et isoamyle sont supérieures à celle de H.

L'étude des dérivés disubstitués $(RR)CH.CH^2$ conduit aux mêmes conclusions du moins pour $R=CH^3$, à la fois pour la déshydratation du glycol correspondant (105) et pour l'isomérisation de l'oxyde (106). Quant aux dérivés $(RR')C.CH.R'$ permettant de comparer R et H leur étude n'a pas été jusqu'ici entreprise. Par contre, on a étudié, à la fois par la déshydratation des glycols et l'isomérisation des oxydes, un grand nombre de dérivés du type $(Ar'R)C:CH.Ar$ permettant de comparer R et H. Les résultats de ces recherches rassemblés dans le tableau publié plus haut (p. 1639) ont permis de conclure que pour $Ar=Ar'=C^6H^5$ (107) et dans tous les cas où les glycols ont été traités par l'acide sulfurique dilué à chaud (108), les radicaux méthyle, éthyle, *n*-butyle, isobutyle, iso-

(103) Les dérivés trisubstitués du type $(ArR)C.CH.R'$ doivent permettre galement de comparer Ar et H, mais ceux qui ont été examinés, répondent surtout au type $(ArR)C.CH.R'$ (voir p. 1629) et leur étude émontre seulement que $Ar + R > R' + H$.

(104) Dans l'isomérisation de l'oxyde de méthyl-2-butylène, la formation de méthylisopropylcétone $(CH^3)^2CH.CO.CH^3$ à côté de l'aldéhyde méthyl-2-butyrique montre que le processus de ces isomérisations est en partie complexe.

(105) NEVOLE, *D. ch. G.*, t. 9, p. 448; voir *Bull. Soc. chim.*, 1877 (2), t. 27 p. 63.

(106) KRASSOUSKY, *loc. cit.*

(107) On observe quelques variantes lorsque un ou deux Ar sont remplacés par le radical anisyle.

(108) Avec l'acide sulfurique concentré qui semble diminuer la stabilité de l'oxhydryle secondaire et contrebalancer l'influence des radicaux de capacités affinitaires plus faibles, on constate que certains radicaux comme le méthyle et l'isoamyle restent supérieurs et les

amyle se comportent comme ayant des capacités affinitaires supérieures à celle de l'hydrogène. Seul le radical benzyle que nous étudierons séparément (voir ci-après) s'est montré dans ces recherches nettement inférieur. Pour ce qui est des radicaux propyle et isopropyle, ils paraissent être voisins de H ou lui être légèrement supérieurs.

Quant à la prééminence du méthyle sur H, elle se manifeste également dans la réaction d'addition de IOH sur le méthylstilbène qui conduit à la formation de $C^6H^5(CH^3)COH.CHI.C^6H^5$ (p. 1637).

On peut donc conclure de ces faits que les capacités affinitaires des radicaux alcoyles l'emportent généralement sur celle de l'hydrogène; le propyle et l'isopropyle seuls font exception et paraissent se rapprocher de l'hydrogène.

3° *Hydrogène et radicaux aralcoyles* $C^6H^5(CH^2)^n$: *benzyle et homologues.* — Parmi les dérivés $XCH.CH^2$ daus lesquels X est un radical aralcoyle $C^6H^5(CH^2)^n$, on n'a étudié systématiquement jusqu'ici que l'isomérisation des oxydes d'éthylène (109) et seulement pour les quatre homologues pour lesquels $n = 1$ à 4; daus les quatre cas il y a formation d'une cétoue $C^6H^5(CH^2)^n.CO.CH^3$ ce qui montre que la capacité affinitaire de H l'emporte sur celle des radicaux $C^6H^5(CH^2)^n$ (voir p. 1622).

L'étude des dérivés (XX)C.CH^2, dans lesquels X est un benzyle ne permet pas, en ce qui concerne la déshydratation du glycol correspondant, de conduire à aucune conclusion (voir p. 1623). Par contre, l'étude des dérivés trisubstitués (110) $Ar(C^7H^7)CO|\overline{H}|.CH|\overline{OH}|.Ar$ avec formation de $Ar^2CH.CO.C^7H^7$ permet de conclure comme ci-dessus que H l'emporte sur le benzyle.

Conclusions générales. — Il semble maintenant possible de répondre à la question que nous nous étions posée au début de ce mémoire et que nous avions déjà formulée dans nos considérations générales : existe-t-il pour les divers radicaux ou encore pour tous les radicaux appartenant à un même groupe, des capacités affinitaires moyennes constituant une caractéristique générale du groupe envisagé on même une propriété typique et relativement constante de chaque radical? Nous pouvons répondre à une telle question par l'affirmative. L'expérience montre, en effet, que sans aucune exception les capacités affinitaires des radicaux aryles sont supérieurs à celles des radicaux alcoyles et à celle d'un atome d'hydrogène. L'ordre de grandeur de cette prééminence des radi-

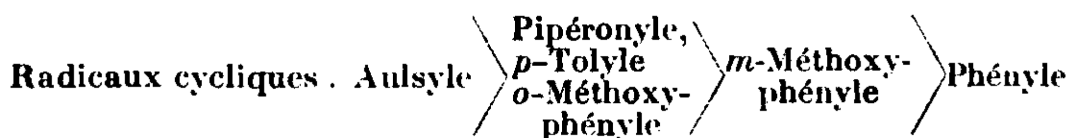
autres paraissent sensiblement égaux (éthyle) ou même inférieurs, notamment le propyle et l'isopropyle qui se montrent comme ci-dessus assez aberrants).

(109) Il y aurait lieu de reprendre l'étude de la déshydratation des glycols $Ar(CH^2)^nCHOH.CH^2OH$ et de la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques $Ar(CH^2)^nCH : CH^2$ qui n'a été effectuée que pour $n = 1$ et qui conduit à des résultats dont quelques-uns sont en contradiction avec ceux que fournit l'isomérisation des oxydes ci-dessus.

(110) On a vu (p. 1623) que la déshydratation du tribenzylglycol est sans intérêt car il y a formation de résines.

eaux aryles a d'ailleurs pu dans certains cas être évalué d'une manière relative. On peut dire que très approximativement les capacités affinitaires d'un radical aryle représentent celles de deux radicaux alcoyles. Cette évaluation qui se vérifie rigoureusement pour un radical à forte capacité affinitaire, comme l'anisyle vis-à-vis de deux radicaux alcoyles quelconques n'est plus exacte lorsqu'il s'agit du phényle qui parmi les radicaux à fortes capacités affinitaires est l'un des plus faibles; on constate en effet que le phényle est inférieur à deux méthyles et que c'est seulement par rapport aux radicaux alcoyles à faibles capacités affinitaires comme le benzyle qu'il l'emporte sûrement, quand on l'oppose soit à deux de ces radicaux, soit à un seul, associé à un radical alcoyle quelconque.

Ainsi les radicaux peuvent être divisés en deux groupes bien distincts suivant qu'ils sont à fortes capacités affinitaires comme les radicaux aryles ou à faibles capacités affinitaires comme les alcoyles; mais dans chacun de ces groupes une certaine hiérarchie s'établit, si bien qu'on peut dresser, comme ci-après, une liste des principaux de ces radicaux classés d'après l'ordre de grandeur de leurs capacités affinitaires décroissantes.



Radicaux acycliques. Méthyle $>$ Propyle $>$ Butyle $>$ Ethyle

Sans doute ce classement ne saurait dans tous les cas présenter un caractère absolument rigoureux pour toutes les réactions étudiées, car on conçoit que dans certaines d'entre elles d'autres facteurs interviennent dont l'influence peut devenir prépondérante, notamment lorsque les radicaux qu'on oppose deux à deux présentent des capacités affinitaires voisines.

Quoiqu'il en soit, la notion de capacité affinitaire, telle qu'elle a été définie et exposée ici même, permet de faire intervenir un facteur important dans les processus réactionnels. Cette notion constitue désormais une base solide pour l'interprétation du mécanisme de diverses réactions et, dans certains cas, pour en expliquer l'orientation. Les déductions qu'on peut tirer en recourant à cette notion semblent pouvoir être dans bien des cas d'une réelle importance, non seulement dans les réactions d'élimination et d'addition mais aussi dans les réactions de substitution qui, le plus souvent, ne sont elles-mêmes, tout au moins initialement que des réactions d'addition. Déjà Bergmann et Bondi ont pu, en ce qui concerne l'addition de Cl^5P sur les liaisons éthyléniques, insister sur la nécessité du caractère dissymétrique des radicaux fixés sur les deux atomes de carbone d'une double liaison, cette dissymétrie étant envisagée non point seulement d'après le nombre des radicaux mais aussi d'après leur nature; il semble bien en effet que cette dissymétrie n'est réellement réalisée ou n'atteint un taux suffisant que lorsque les radicaux considérés pré-

sentent des différences notables dans leurs capacités affinitaires (111). Nous-mêmes nous avons cru devoir envisager le retentissement des capacités affinitaires des divers radicaux dans certaines réactions telles que la formation des benzoïnes mixtes; actuellement encore nous nous occupons de l'influence que peuvent exercer ces capacités affinitaires sur l'estérification des glycols.

Sans doute il convient de se garder des généralisations trop hâtives; mais ce que nous avons tenu à signaler c'est le réel intérêt que peut présenter dans un grand nombre de réactions la considération des capacités affinitaires des radicaux.

Déjà, en nous limitant au domaine des transpositions moléculaires que nous avons surtout étudiées jusqu'ici, nous avons pu constater l'influence caractéristique (112) qu'exerce la nature des radicaux sur le sens de réactions telles que la déshydratation des glycols, l'isomérisation des oxydes d'éthylène et la fixation de IOH sur les liaisons éthyléniques, c'est-à-dire dans toute une série de réactions où l'orientation, quoique pouvant être théoriquement bilatérale, se produit exclusivement soit dans un sens, soit dans l'autre, soit même simultanément dans les deux sens, et cela suivant la nature des radicaux substituants et d'après des règles très suffisamment constantes.

Un tel problème a d'ailleurs été déjà abordé, notamment par Michaël qui en a envisagé comme nous les diverses possibilités (113), mais qui, guidé par le caractère imprécis de « positivité relative » des radicaux et non par les notions actuellement acquises sur les capacités affinitaires a été amené à des prévisions qui ne sont pas toujours d'accord avec les nôtres (voir ce *Bull.*, p. 1626).

Ce sera le travail de l'avenir de vérifier dans les cas les plus variés les diverses prévisions que la notion de capacité affinitaire permet d'envisager. Sans doute il est des cas, comme ceux de Locquin et Leers, pour lesquels l'expérience se montre incapable de décider; mais dans ces cas la notion de capacité affinitaire doit précisément permettre le plus souvent de choisir entre les deux mécanismes possibles et conduire à adopter celui qui est en accord avec cette notion.

(111) D'après Bergmann et Bondi une telle différence ne serait pas suffisante dans le cas du benzyle et du méthyle qui cependant, parmi les radicaux à faibles capacités affinitaires, représentent les deux extrêmes. (*D. ch. G.*, 1931, t. 64, p. 1457.)

(112) Nous avons également constaté une influence quoique moins régulière sur les aptitudes migratrices (voir 4e mémoire).

(113) Comme nous, Michael (*loc. cit.*, p. 799) parle de l'influence des radicaux sur le caractère des fonctions alcools. Mais il s'exprime parfois d'une manière peu précise notamment lorsqu'il écrit que l'influence renforçatrice du propyle sur le caractère secondaire de CHOH est plus marquée que celle exercée par le méthyle sur la fonction alcool primaire. Nous préférons parler de la stabilité de l'oxhydryle et dire qu'elle est généralement plus diminuée par un méthyle que par un propyle; dans le langage de Michael on pourrait dire que le caractère secondaire du groupe CHOH est affaibli par les substitutions à fortes capacités affinitaires et tend alors vers le caractère tertiaire.

Ainsi en tenant compte des réserves que nous avons faites, surtout lorsqu'il s'agit de problèmes réactionnels complexes ou lorsque de multiples facteurs peuvent entrer en jeu, nous croyons que la notion de capacité affinitaire est suffisamment établie pour permettre l'interprétation du mécanisme de certaines réactions ou même pour en prévoir l'orientation.

N° 134. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. IV. Etude d'ensemble des aptitudes migratrices; par M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY.

(15.10.1931.)

Cette étude spécialement consacrée aux aptitudes migratrices comme la précédente l'était aux capacités affinitaires, comprend, comme celle-ci, un exposé critique des résultats auxquels nous ont conduits non seulement nos recherches les plus récentes dans ce domaine, mais encore nos travaux antérieurs seuls ou avec M. Orékhoff, et ceux effectués par les divers auteurs qui ont recouru à des réactions transpositrices analogues aux nôtres.

On sait que sous le nom d'aptitude migratrice ou de tendance migratrice, ou désigne cette particularité que présentent certains radicaux d'émigrer de préférence à certains autres, bien que ceux-ci se trouvent placés exactement dans les mêmes conditions structurales que ceux-là.

On sait depuis longtemps que dans les réactions transpositrices où plusieurs radicaux sont susceptibles d'émigrer, notamment dans la transposition pinacolique et dans les diverses transpositions qui s'y rattachent, ces radicaux n'ont pas la même tendance à émigrer, comme le montrent les exemples suivants qui sont les tout premiers connus (1) et dans lesquels les aptitudes migratrices du *p*-tolyle C^7H^7 l'emportent sur celles du phényle et ces dernières sur celles du méthyle :

$$CH^3(C^6H^5)COH.COH(C^6H^5)CH^3 \rightarrow CH^3.CO.C(C^6H^5)^2CH^3$$

$$C^6H^5(C^7H^7)COH.COH(C^7H^7)C^6H^5 \rightarrow C^6H^5.CO.C(C^7H^7)^2C^6H^5$$

Toutefois, il ne semblait point que cette tendance migratrice dût être considérée comme une caractéristique relativement constante de certains radicaux. C'est à l'un de nous qu'il appartint d'en faire le premier l'observation en constatant la tendance migratrice remarquable des radicaux cycliques, ceux-ci émigrant toujours de préférence aux radicaux acycliques. Cette particularité fut décrite sous le nom de migration phénylique (2).

(1) THOERNER et ZINCKE, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 1474 ; 1878, t. **11**, p. 65 et 1989; 1880, t. **13**, p. 644.

(2) TIFFENEAU, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 989; 1906, t. **142**, p. 1537; t. **143**, p. 649, 684; 1907, t. **145**, p. 593; 1908, t. **147**, p. 678; *Bull. Soc. Chim*, 1907, t. **1**, p. 1205; 1919, t. **25**, p. 7; 1921, t. **29**, p. 59.

Pour ce qui concerne les radicaux cycliques considérés entre eux, l'observation de Thoerner et Zincke concernant la prédominance du *p*-tolyle sur le phényle fut également confirmée par l'un de nous (3) dans diverses autres réactions et l'on put alors supposer que les aptitudes migratrices sont liées au poids moléculaire. Mais les recherches de Montagne (4) effectuées à la même époque montrèrent qu'il n'en est rien puisque les aptitudes migratrices du radical bromophényle sont près de quatre fois moindres.

Pour ce qui concerne les radicaux acycliques considérés entre eux, nos connaissances restèrent longtemps assez restreintes ou peu sûres, soit parce que cette question ne tenta pas beaucoup de chercheurs (5), soit à cause des erreurs que firent souvent de nombreux auteurs en attribuant aux aptitudes migratrices ce qui dépend des capacités affinitaires (6) et vice versa.

C'est seulement en 1922 que Nyberg (7), d'une part en ce qui concerne l'éthyle et le méthyle, et nous-mêmes, d'autre part, en ce qui concerne ces radicaux et divers autres, tels que le benzyle, nous démontrâmes la prédominance migratrice de l'éthyle et du benzyle sur le méthyle. C'est de cette époque que date l'étude systématique entreprise par nous sur les aptitudes migratrices des radicaux acycliques (8).

Nous possédâmes bientôt un nombre de faits suffisants pour pouvoir, dès 1924, exposer nos vues d'ensemble sur cette question (9).

Depuis cette époque les faits se sont accumulés et ce sont précisément ces faits que nous publions aujourd'hui en y ajoutant ceux réalisés récemment (1927-1930) par d'autres auteurs, notamment aux Etats-Unis par Gomberg et ses collaborateurs en recourant à la transposition pinacolique.

Les réactions utilisées par nous pour l'étude des aptitudes migra-

(3) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907 (8), t. **10**, p. 360.

(4) Montagne, *Rec. Tr. Chim. P.-B.*, 1905; t. **24**, p. 105; 1907, t. **26**, p. 258.

(5) Meerwein lui-même ne semble pas s'être intéressé à ce problème, rebuté sans doute par les résultats contradictoires fournis par la déshydratation des deux pinacols suivants $(C^2H^5)^2COH.COH\cdot C^2H^5\cdot CH^3$ avec migration de l'éthyle et $CH^3(C^2H^5)COH.COH(C^2H^5)CH^3$ avec migration du méthyle (*Ann. Chem.*, 1919, t. **419**, p. 121). On sait que Nyberg (*loc. cit.*) montra en 1922 que dans cette dernière réaction il y a, comme dans la précédente, migration de l'éthyle.

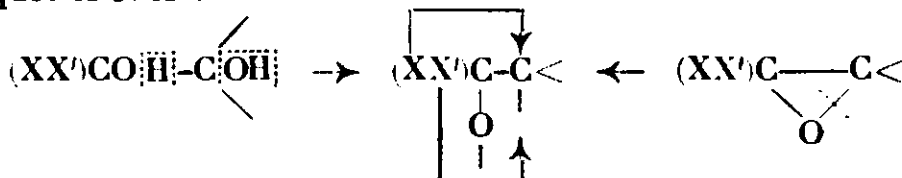
(6) Koopal lui-même (*Rec. Tr. Chim. P.-B.*. 1914, t. **34**, p. 127) à propos du travail de Parry (*Chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 108, écrit en renvoi (p. 127) que dans la déshydratation des pinacols $(CH^3)^2COH.COH(RR)$, c'est le radical le plus lourd qui émigre; Michaël également, pour les mêmes glycols (*loc. cit.*, p. 806), conclut à la prédominance migratrice de R vis-à-vis de CH^3 alors que dans ce cas les aptitudes migratrices n'interviennent pas, mais seulement les capacités affinitaires respectives de CH^3 et de R.

(7) Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t **55**, p. 1960.

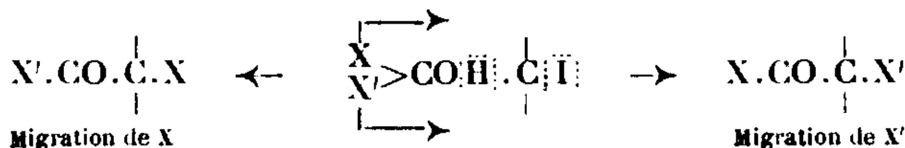
(8) Tiffeneau, Orékhoff et Jeanne Lévy, *Comm. Soc. Chim.*, 24 nov. 1922, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 26. — Tiffeneau et Jeanne Lévy, *id.*, 1923, t. **33**, p. 735-759, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 312.

(9) Tiffeneau, Orékhoff, Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 923. — Tiffeneau et Orékhoff, *id.*, t. **35**, p. 1639.

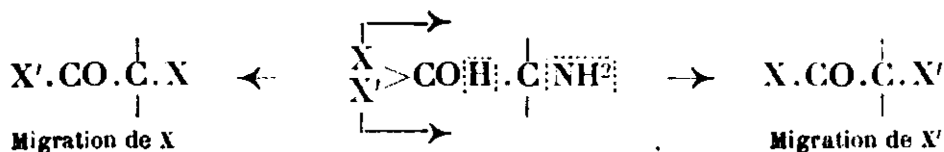
trices sont au nombre de quatre; elles ont déjà fait l'objet, pour deux d'entre elles, d'une description très minutieuse dans le précédent mémoire, à savoir celles qui concernent, d'une part, la déshydratation des α-glycols et, d'autre part, l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants. Ces deux réactions permettent, en effet, de comparer les aptitudes migratrices de deux radicaux quelconques X et X' :



Une troisième réaction transpositrice qui consiste dans la déshalogénation des iodhydrines dérivées de glycols plus ou moins analogues aux précédents, n'a été envisagée dans le même mémoire que comme un moyen d'identifier les iodhydrines se formant dans la fixation de l'acide hypoiodeux sur les composés éthyléniques, car seule cette fixation était intéressante au point de vue des capacités affinitaires ; dans le présent mémoire consacré aux aptitudes migratrices, c'est seulement la déshalogénation de ces iodhydrines qui a été étudiée, car celle-ci provoque dans un certain nombre de cas des transpositions moléculaires permettant de comparer les aptitudes migratrices des divers radicaux. La réaction générale suivante, dans laquelle X et X' peuvent être des radicaux quelconques, en est un exemple typique :



La quatrième réaction transpositrice étudiée par nous consiste dans la désamination de certains aminoalcools. Elle n'a pas été envisagée dans le mémoire précédent car elle ne concerne que les aptitudes migratrices; on sait, en effet, que la désamination des aminoalcools donne le plus souvent lieu à la formation de cétones comportant dans un grand nombre de cas des migrations de radicaux qui peuvent être préférentielles ou même exclusives et qui, par conséquent, peuvent nous renseigner sur les aptitudes migratrices comparées des divers radicaux. La formule générale de ces réactions est identique à celles reproduites ci-dessus :



On conçoit que dans ces quatre types réactionnels, lorsque la migration de l'un des radicaux est exclusive, la réaction conduise a un unique produit cétonique; et le problème expérimental consiste alors simplement dans la détermination, parfois difficile, il est vrai, de la structure de ce produit, ce qui permet de tirer des conclusions sûres concernant les aptitudes migratrices comparées des deux

radicaux envisagés. Par contre, lorsque la migration des deux radicaux est simultanée, avec prépondérance ou non de l'un des deux radicaux, le problème expérimental est plus ardu puisqu'il comporte la séparation aussi quantitative que possible des cétones formées et la détermination de leur structure, cette dernière pouvant être facilitée en effectuant l'identification avec des produits préparés synthétiquement et par des méthodes sûres.

Dans les divers cas généraux rapportés ci-dessus, nous n'avons envisagé que la comparaison entre deux radicaux quelconques, qu'ils appartiennent à un même groupe ou à des groupes différents, cycliques ou acycliques. On peut évidemment, en remplaçant dans les formules ci-dessus X' par H, étudier de la même façon les aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et d'un radical quelconque.

Comme dans le précédent mémoire, nous nous proposons d'exposer ici pour ce qui concerne l'étude des aptitudes migratrices, la plupart des faits nouveaux dont l'étude a été réalisée dans notre laboratoire et dont la description détaillée fera l'objet de mémoires individuels publiés à la suite de celui-ci. Nous y joindrons autant que possible la plupart des faits déjà connus. Pour la clarté de l'exposition, nous grouperons ces faits, d'une part, d'après le nombre croissant des radicaux substituants et, d'autre part, dans chacun des groupes de dérivés di-, tri- et tétrasubstitués, d'après la nature cyclique ou acyclique des radicaux examinés; nous suivrons donc exactement le même plan que dans le précédent mémoire. Chaque groupe sera suivi d'un classement des radicaux au point de vue de leurs aptitudes migratrices et ce classement sera confronté avec celui qu'on obtient en rangeant les mêmes radicaux d'après leurs capacités affinitaires. Un résumé d'ensemble de ces résultats sera inséré à la fin de ce mémoire.

Premier groupe. Dérivés disubstitués.



Les dérivés disubstitués comprennent deux groupes d'un intérêt inégal, les uns disubstitués dissymétriques permettant de comparer les aptitudes migratrices de deux radicaux X et X' qui peuvent être l'un cyclique, l'autre acyclique; les autres, disubstitués symétriques permettent ds comparer un radical cyclique ou acyclique à l'hydrogène. Nous verrons que cette dernière comparaison comporte parfois des difficultés résultant de ce que l'hydrogène migrateur n'est pas toujours sûrement celui fixé au carbone comme l'est le radical auquel on le compare.

I. Dérivés disubstitués dissymétriques (XX')C-CH²

(Comparaison des radicaux X et X')

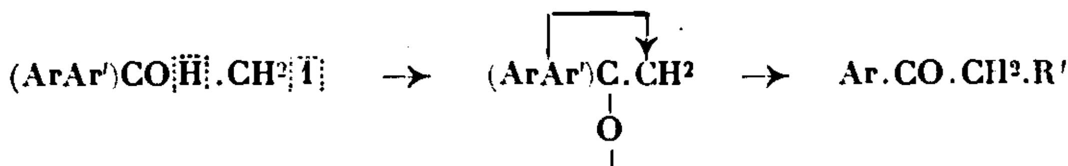
Les glycols et les oxydes d'éthylène de ce type n'offrent ici aucun intérêt car la déshydratation des premiers et l'isomérisation des

seconds s'effectuent sans migration des radicaux X et X'. Il n'en est pas de même de la déshalogénation des iodhydrines (XX')COH. CH^2I et de la désamination des aminoalcools (XX')COH.$CH^2(NH^2)$ qui sont accompagnées de la migration de l'un de ces deux radicaux. Toutefois ces réactions ne semblent avoir été étudiées systématiquement que pour les dérivés diarylés (ArAr')C.CH^2 et pour les dérivés arylalcoylés (ArR)C.CH^2 dont l'étude est exposée ci-après.

1° *Dérivés diarylés dissymétriques.*

Dans ce groupe il a été étudié comme on vient de le dire, la déshalogénation des iodhydrines (ArAr')COH. CH^2I ainsi que la désamination des aminoalcools correspondants; ces deux réactions sont examinées séparément ci-après.

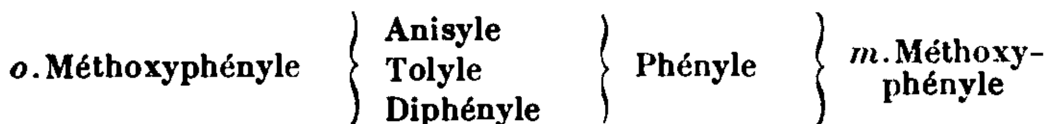
a) *Iodhydrines* (ArAr')COH.CH^2I. — Dans les trois cas publiés antérieurement on avait comparé le phényle aux trois radicaux suivants : tolyle (10), anisyle (11) et diphényle (12) et l'on avait abservé la migration des radicaux Ar' autres que le phényle (Ar) :



Les recherches que l'un d'entre nous a effectuées récemment dans notre laboratoire en collaboration avec M. Pernot (13) ont permis d'examiner d'autres radicaux notamment l'orthométhoxy- et le métaméthoxyphényle qui ont été comparés non seulement au phényle mais encore à l'anisyle.

On a pu constater que les *aptitudes migratrices de l'orthométhoxyphényle l'emportent d'une manière exclusive sur celles du phényle et de l'anisyle ; ces dernières l'emportent à leur tour d'une manière exclusive sur celles du radical métaméthoxyphényle.*

Ces résultats, combinés avec les précédents, permettent de classer les radicaux cycliques dans l'ordre suivant d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes :



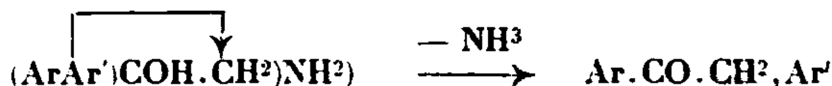
On peut rapprocher ce classement de celui que nous avons établi pour les mêmes radicaux d'après leurs capacités affinitaires décroissantes à savoir :



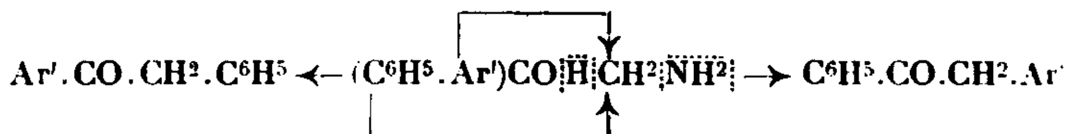
(10) M. Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 322.
(11) M. Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. 37, p. 1410.
(12) M. Delaville, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 462.
(13) Jeanne Lévy et Pernot, ce *Bulletin*, 1931, p. 1730.

Les aptitudes migratrices vont donc sensiblement mais non rigoureusement de pair avec les capacités affinitaires. On voit, en effet, que l'*o*-méthoxyphényle émigre mieux que l'anisyle dont la capacité affinitaire est nettement supérieure, tandis que le métaméthoxyphényle émigre moins bien que le phényle alors que sa capacité affinitaire se montre supérieure à celle du phényle.

b) *Aminoalcools* (ArAr')COH.$CH^2(NH^2)$. — Les premières recherches effectuées dans notre laboratoire, concernant la comparaison du radical phényle Ar aux radicaux Ar' anisyle (14) et naphtyle (15), avaient montré que ces deux radicaux dont la capacité affinitaire est supérieure à celle du phényle, émigrent d'une manière exclusive avec formation des cétones Ar.CO.CH^2.Ar'.



Cette étude a été poursuivie par l'un de nous en collaboration avec MM. Orékhoff et Roger (16) pour ce qui concerne un certain nombre d'autres radicaux dont malheureusement les capacités affinitaires ne sont pas connues. On a pu constater la prépondérance migratrice exclusive du radical vératryle ou 3.4-diméthoxyphényle. Par contre, c'est l'inverse qui se passe pour le radical 2.5-diméthoxyphényle vis-à-vis duquel l'aptitude migratrice du phényle l'emporte d'une manière exclusive. Quant aux quatre autres radicaux étudiés au cours du même travail à savoir l'orthométhoxyphényle, l'orthoéthoxyphényle, le paraéthoxyphényle et le 2.4-diméthoxyphényle, leurs aptitudes migratrices sont voisines de celles du phényle, car il y a production simultanée des deux cétones isomères :



Toutefois, les aptitudes migratrices du *p*-éthoxyphényle et du 2.4-diméthoxyphényle peuvent être considérées comme supérieures à celles de l'*o*-éthoxyphényle et de l'o-méthoxyphényle car dans le cas de ces radicaux la cétone Ar.CO.CH^2.Ar' se trouve en quantité prépondérante.

De l'ensemble de ces résultats on peut conclure que par rapport au phényle les *divers radicaux étudiés se classent de la manière suivante au point de vue de leurs aptitudes migratrices décroissantes* :

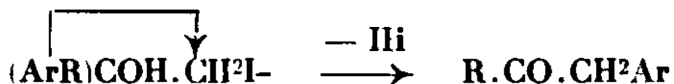
Anisyle α.Naphtyle Vératryle	*p*.Ethoxyphényle 2.4.Diméthoxyphényle	Phényle *o*.Méthoxyphényle *o*.Ethoxyphényle	2. 5. Diméthoxyphényle
Migration exclusive	Migration prépondérante	Migration égale	Pas de migration

(14) Orékhoff et M. Roger *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 70.
(15) Luce, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 145.
(16) M. Tiffeneau, Orékhoff et M. Roger, ce *Bulletin*, 1931, p. 1757.

Si l'on envisage ceux de ces radicaux dont les capacités affinitaires sont connues et permettent de les classer comme suit : anisyle > *o*-méthoxyphényle > phényle, on peut admettre que *pour ces radicaux cycliques les aptitudes migratrices vont sensiblement de pair avec les capacités affinitaires*. Toutefois le nombre de ces radicaux est trop restreint pour que cette conclusion puisse être généralisée et qu'elle s'oppose à la conclusion précédente d'après laquelle le parallélisme entre capacités affinitaires et aptitudes migratrices quoique généralement fréquent n'est pas toujours rigoureux.

2° *Dérivés alcoylarylés dissymétriques.*

Il ne semble pas que dans ce groupe on ait étudié la désamination des aminoalcools (ArR)COH.$CH^2(NH^2)$; par contre la déshalogénation des iodhydrines (ArR)COH.CH^2I sous l'influence de divers réactifs a fourni un certain nombre de résultats qui permettent de comparer les aptitudes migratrices des radicaux Ar et R. Les cas examinés jusqu'ici concernent surtout des iodhydrines (ArR)COH.CH^2I dans lesquelles R = CH^3 tandis que Ar est tantôt un phényle (17) ou un anisyle (18), tantôt un des trois radicaux ortho-, méta- ou para- tolyle (19), tantôt encore un méthylméthoxyphényle (20). Dans tous les cas la réaction a lieu comme suit :



$$(ArR)COH.CH^2I \xrightarrow{-HI} R.CO.CH^2Ar$$

Il en est de même dans le cas (21) de la déshalogénation des chlorhydrines C^6H^5(R)COH.CH^2Cl pour lesquelles R = CH^3 ou C^2H^5.

Ces divers résultats montrent que les *aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent sur celles du méthyle et de l'éthyle.*

II. Dérivés disubstitués symétriques X.CH–CH.X'

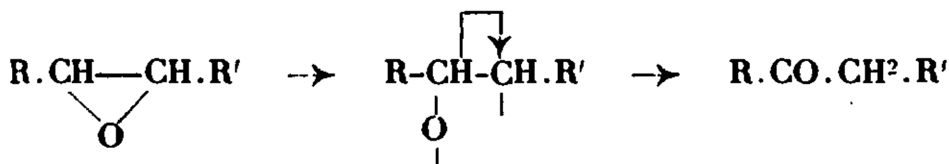
(Comparaison de X et de H)

Parmi ces dérivés, seuls les diarylés et les arylalcoylés Ar.CH.CH.Ar' et Ar.CH.CH.R ont été étudiés systématiquement, tout au moins pour quelques-unes des réactions envisagées ici. Quant aux dérivés dialcoylés R.CH.CH.R' non seulement ils ont été peu étudiés, mais, sauf pour l'isomérisation des oxydes correspondants, on peut supposer que dans les trois autres réactions, les diverses éliminations, celle de H^2O dans les glycols, de HI dans les iodhydrines et de NH^3 dans les aminoalcools, s'effectuent non pas suivant le type habituel RCH–CH–R avec migration consécutive



(17) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 145.
(18) A. Béhal et M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 301.
(19) Tiffeneau, *loc. cit.*, p. 322.
(20) Béhal et M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p 729.
(21) Tiffeneau, *loc. cit.*, p. 367 et 368.

de R mais suivant le type vinylique, dont la forme intermédiaire RC(OH) = CHR′ comporte une migration de l'hydrogène oxhydrylique sans que celui-ci soit comparable au radical voisin R qui n'est pas en posture d'émigrer. On ne saurait donc dans ce cas, comme dans divers autres sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir, conclure d'une façon certaine à la prédominance migratrice exclusive de H vis-à-vis de R. Par contre pour ce qui concerne les oxydes d'éthylène correspondants dont on ne connaît qu'un très petit nombre et qui semblent s'isomériser dans le même sens que les glycols, on est obligé d'admettre un mécanisme unique s'effectuant d'après le schéma suivant :



ce qui conduit à conclure que les *aptitudes migratrices de l'hydrogène l'emportent sur celles des radicaux acycliques*.

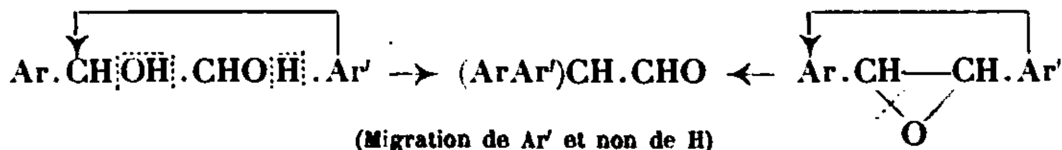
Quant à supposer que dans leur isomérisation les oxydes passent par la forme intermédiaire vinylique, ce serait là une supposition peu vraisemblable que nous nous nous sommes refusé à invoquer dans un cas anormal où elle aurait expliqué l'anomalie observée (p. 1688 et 1701).

Qnoi qu'il en soit, nous nous contenterons de ces quelques considérations en ce qui concerne les dérivés dialcoylés symétriques et nous n'examinerons ici que les dérivés diarylés et arylalcoylés.

1° *Dérivés diarylés* Ar.CH-CH-Ar′.

Nous avons vu que dans ce groupe, seuls (22) les glycols (hydrobenzoïnes) et les oxydes correspondants ont été étudiés, et que les uns peuvent se déshydrater et les autres s'isomériser suivant deux mécanismes distincts qui se produisent tantôt simultanément, tantôt isolément.

L'un de ces mécanismes se produit d'une manière exclusive soit pour Ar = Ar′ = C^6H^5 (23), soit pour Ar = C^6H^5 et Ar′ = *p*.$CH^3C^6H^4$ (24); il peut être formulé comme suit :



(Migration de Ar′ et non de H)

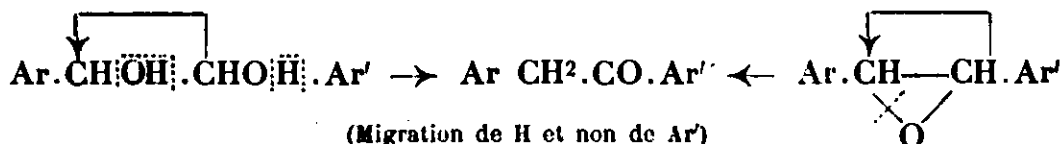
L'autre mécanisme qui se produit simultanément, tout au moins pour la déshydratation des glycols et dans le cas où Ar est un phényle

(22) On sait que IOH se fixe mal sur les dérivés ArCH = CHAr′ d'autre part les aminoalcools Ar.CHOH.CH(NH².)Ar′ ne semblent pas avoir été étudiés systématiquement. Read et Steele, *Chem. Soc. London.*, 1927, t. 131, p. 910.

(23) Breuer et Zincke, *Ann. Chem.*, 1879, t. 198, p. 182.

(24) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 763; Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1410.

et Ar' un anisyle ou un pipéronyle, est d'une interprétation plus difficile :



(Migration de H et non de Ar')

On est en effet conduit à admettre que lorsque Ar' est un anisyle ou un pipéronyle, la migration de H à côté de celle de Ar' est possible, tandis que lorsque Ar' est un *p*-tolyle la migration de Ar' est exclusive. Il ne semble pas cependant qu'il y ait entre ces divers radicaux des différences suffisantes pour adopter ce second mécanisme et admettre pour l'hydrogène des aptitudes migratrices tantôt supérieures ou égales, tantôt inférieures à celle des radicaux cycliques. On pourrait supposer soit la formation intermédiaire peu vraisemblable d'un vinylique, formation dont on ne saurait expliquer pourquoi elle se produit dans un cas et non dans l'autre, soit encore dans certains cas la transformation par la chaleur des aldéhydes (ArAr')CH.CHO en cétones Ar.CH^2.CO.Ar'. Cette transformation nous paraît peu probable à la température de déshydratation des glycols ou d'isomérisation des oxydes (25).

Quoi qu'il en soit, on est ainsi amené à conclure que dans la plupart des cas rapportés ici toute comparaison entre les aptitudes migratrices de H et d'un radical quelconque est illusoire et manque de base solide. Nous verrons qu'il en est de même dans bien d'autres cas analogues.

2° *Dérivés arylalcoylés* Ar-CH-CH-R.

Dans ce groupe on a examiné systématiquement les quatre réactions qui servent de base à notre étude à savoir la déshydratation des glycols Ar-CHOH-CHOH-R, l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants, la déshalogénation des iodhydrines Ar.CHOH.CHI.R et la désamination des aminoalcools Ar.CHOH-CH(NH^2)R.

Par contre ni les iodhydrines isomères Ar.CHI.CHOH.R (26) ni les aminoalcools correspondants Ar.CH(NH^2).CHOH.R n'ont fait l'objet d'une étude suivie. Nous examinerons successivement ces quatre réactions en groupant ensemble les deux premières.

a) *Glycols Ar.CHOH.CHOH.R et oxydes d'éthylène correspondants.* — Ainsi que nous l'avons déjà exposé dans le mémoire précédent, l'étude de la déshydratation de ces glycols et l'isomérisation de leurs oxydes amorcée par l'un de nous (27) a été entreprise récemment d'une manière systématique par l'un de nous en collaboration avec Mme Dvoleitzka-Gombinska (28) pour Ar=phényle et anisyle et pour R égal à éthyle, propyle, isopropyle et benzyle.

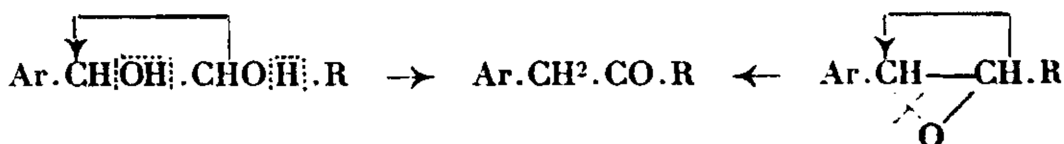
(25) Nous avons discuté cette question dans notre 2e mémoire introductif.

(26) Mme GOMBINSKA. Thèse doctorat ès-sciences physiques Paris, 1929.

(27) TIFFENEAU *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1538. *Ann. Chim. Phys. loc. cit.*, p. 355 ; FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 663.

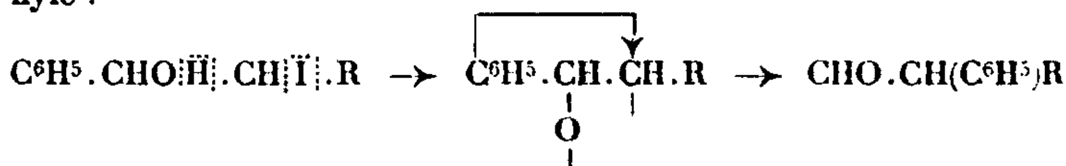
(28) Jeanne LÉVY et Mme DVOLEITZKA-GOMBINSKA (ce *Bull.*, 1931, p. 1765).

Dans tons les cas il y a formation d'un unique produit Ar.CH^2.CO.R résultant de la migration de l'atome d'hydrogène qui l'emporte ainsi sur le radical acyclique R :



Sans doute on pourrait supposer comme nous l'avons déjà fait ci-dessus que dans la déshydratation des glycols, il y a formation intermédiaire de vinyliques Ar.CH : C(OH).R dans lesquels la migration de H serait nécessaire et non privilégiée ; mais ce qui se passe dans le cas de l'oxyde permet d'admettre le mécanisme indiqué ci-dessus et de conclure, avec les réserves faites p. 1669, que les aptitudes *migratrices de l'atome d'hydrogène l'emportent sur celles des divers radicaux acycliques, y compris le benzyle.*

b) *Iodhydrines* Ar.CHOH.CHI.R (29). — Toute une série de ces iodhydrines ont été préparées par l'un d'entre nous en collaboration avec Mme Dvoleitzka-Gombinska parallèlement aux glycols et aux oxydes ci-dessus, c'est-à-dire pour Ar égal à un phényle ou à un anisyle et pour R égal à un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle ou un benzyle. L'étude de la déshalogénation de ces iodhydrines a conduit à des résultats aussi curieux qu'inattendus. Différemment de ce qui se passe pour la déshydratation des glycols et pour l'isomérisation des oxydes, qui cependant correspondent les uns et les autres à ces iodhydrines, on constate que les produits de la réaction diffèrent suivant la nature du radical R. C'est ainsi que pour R $=CH^3$ ou nC^3H^7, la réaction a lieu avec migration du phényle :



Au contraire pour R $=C^2H^5$ ou $i.C^3H^7$, la réaction a lieu sans migration avec formation intermédiaire probable de vinylique, comme il suit :



Enfin lorsque R est un benzyle la réaction s'effectue dans les deux sens. La réaction a également lieu dans les deux sens lorsque le phényle est remplacé par un anisyle et que R est égal à un méthyle ou un propyle normal, mais non point pour R$=C^2H^5$ auquel cas la réaction s'effectue dans un sens unique avec formation d'aldéhyde.

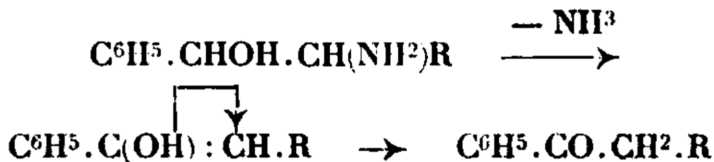
Lorsqu'on examine attentivement le second mode réactionnel

(29) Les iodhydrines isomères Ar.CHI.CHOH.R n'ont pas été systématiquement étudiées jusqu'ici ; il est probable que leur déshalogénation conduirait aux mêmes cétones Ar.CH^2.CO.R que la déshydratation des glycols correspondants.

comportant l'obtention d'une cétone, alors que dans le premier le produit obtenu est un aldéhyde, il est difficile de supposer que dans ce second mode réactionnel la forme intermédiaire soit la même que dans le premier, car il faudrait admettre que les aptitudes migratrices du phényle qui, dans ce cas sont supérieures à celles de l'hydrogène, sont inférieures dans le second cas et deviennent sensiblement identiques lorsque R est un benzyle. Nous estimons donc que le mode d'élimination de IH diffère suivant que R est un radical à *capacité affinitaire relativement forte* comme un méthyle ou un propyle, ou à *faible capacité affinitaire* comme un éthyle, un isopropyle ou un benzyle. Dans le premier cas c'est l'hydrogène voisin de l'oxhydryle qui est éliminé tandis que dans le second cas c'est l'hydrogène même de cet oxhydryle; en un mot, dans ce dernier cas, les aptitudes migratrices de H et de Ar ne sont pas en jeu puisque seul l'hydrogène de l'oxhydryle vinylique peut émigrer.

Par contre, si on admet que dans le premier cas l'élimination de IH s'est produite sans formation de vinylique c'est-à-dire que H et Ar sont placés dans des conditions migratrices comparables, on peut, sous ces réserves, conclure que les *aptitudes migratrices des radicaux phényle et anisyle sont supérieures à celles de l'hydrogène*.

c) *Aminoalcools* Ar.CHOH.CH(NH^2)R. — L'étude de la désamination de ces aminoalcools est un problème analogue à celui que nous venons d'exposer à propos de la déshalogénation des iodhydrines Ar.CHOH.CHi.R dont la structure est absolument identique. Cette désamination a déjà été réalisée pour l'éphédrine (30) par simple chauffage vers 300°, dans un courant de CO^2, du chlorhydrate de cette base; il y a formation de propiophénone. Nous avons repris cette étude et examiné, comme dans le cas des iodhydrines rapporté ci-dessus, quelques aminoalcools C^6H^5.CHOH.CH(NH^2).R dans lesquels R est constitué par les quatre radicaux suivants : éthyle, propyle, isopropyle et benzyle (31). Toutefois la désamination a été effectuée à froid par action de l'acide azoteux et non plus par chauffage du chlorhydrate. Dans les quatre cas il y a eu formation exclusive d'acylophénones avec passage probable par la forme intermédiaire vinylique :



$$C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)R \xrightarrow{-NH^3} C^6H^5.C(OH):CH.R \rightarrow C^6H^5.CO.CH^2.R$$

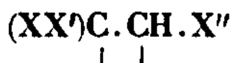
Cette réaction ne saurait donc nous intéresser au point de vue des aptitudes migratrices sauf à admettre que le mécanisme réactionnel ne comporte pas comme nous le pensons une élimination de NH^2 avec l'hydrogène voisin de l'oxhydryle, mais bien avec l'hydro-

(30) SCHMIDT, *Arch. der. Pharm.*, 1910, t. **249**, p. 307.

(31) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 969. Un cinquième terme, celui où R = CH^3, a été étudié récemment par HARTUNG et MUNCH, *Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 2262, et, de même le dérivé correspondant dans lequel Ar = *p*-tolyle; dans ces deux cas comme ci-dessus il y a formation de Ar.CO.CH^2.CH^3.

gène même de cet oxhydryle. Il y aurait donc migration de cet hydrogène qui l'emporterait ainsi d'une manière exclusive sur le phényle. Il ne paraît pas possible de formuler avec certitude une telle conclusion et nous discuterons à nouveau cette question dans l'article expérimental où nous décrivons en détail ces réactions (32).

Deuxième groupe. Dérivés trisubstitués.



L'étude des dérivés trisubstitués peut permettre de comparer soit les aptitudes migratrices des deux radicaux X et X' lorsque le carbone qui leur sert de support est le siège du phénomène migrateur, soit les aptitudes migratrices du radical X'' et de l'hydrogène dans le cas inverse. Comme pour l'étude des capacités affinitaires, les dérivés trisubstitués étudiés ci-après ont été eux-mêmes répartis en plusieurs groupes, suivant que les radicaux X X' X'' sont tous des alcoyles ou des aryles, ou qu'ils sont mixtes. Nous envisagerons successivement les cinq groupes suivants : I. Dérivés trialcoylés; II. Dérivés dialcoylarylés dont les uns (A) sont symétriquement dialcoylés, les autres (B) dissymétriqnement ; III. Dérivés alcoyldiarylés divisés également en symétriquement diarylés (A) et en dissymétriquement diarylés (B) ; IV. Dérivés triarylés.

I. — Dérivés trialcoylés (RR')C.CH.R''

(Comparaison de R et de R' ou de R'' et H)

Comme nous l'avons vu à propos des capacités affinitaires, ces dérivés ont été peu étudiés, non seulement en ce qui concerne les trois réactions qui dans le mémoire précédent ont servi de base à l'étude des capacités affinitaires, mais également pour ce qui concerne la réaction de désamination des aminoalcools (RR')COH.CHNH^2.R'' qui, comme on le sait, ne s'applique qu'à l'étude des aptitudes migratrices.

Nous n'examinerons ici que la déshydratation de divers glycols (RR')COH.CHOH.R'' et la désamination de quelques amino alcools (RR')COH.CH(NH^2).R'', mais nous signalerons que la déshalogénation de l'iodhydrine du benzylcyclohexène fournit la benzylcyclohexanone ce qui prouve que les aptitudes migratrices du benzyle l'emportent sur celles de la chaîne hydrocyclique (33).

a) *Glycols* (RR')COH.CHOH.R''. — Les quelques glycols de ce type dont la déshydratation a été étudiée ont été signalés dans le mémoire précédent; dans ces glycols R=R'=CH^3 tandis que R''=C^{2}H^5 C^{3}H^7, C^{6}H^{13}.

Comme la déshydratation de ces glycols a toujours lieu avec formation de cétones (RR')CH.CO.R'' avec élimination de l'oxhydryle tertiaire, cette réaction doit en principe permettre de comparer les

(32) Tiffeneau et Jeanne Lévy (ce *Bulletin*, 1931, p. 1847).
(33) Tiffeneau et Porcher, *Bull. Soc. chim*, 1922, t. 31, p. 324.

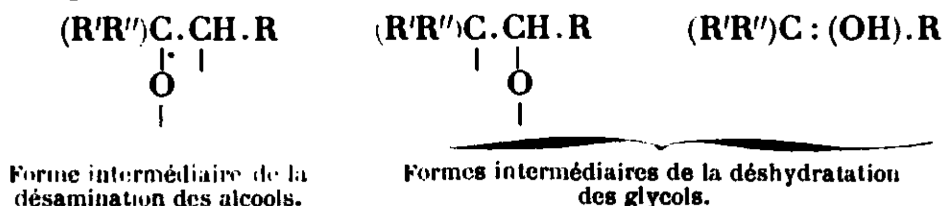
aptitudes migratrices de R″ et de H. Toutefois on peut supposer que la déshydratation s'effectue suivant deux mécanismes distincts.

Cette réaction peut en effet être formulée de deux manières différentes (I formule de gauche, II formule de droite) :



suivant que l'hydrogène éliminé avec l'oxhydryle tertiaire provient soit de l'oxhydryle secondaire (II), ce qui conduirait à conclure que l'hydrogène émigre de préférence à un radical acyclique, soit de de l'hydrogène non oxhydrylique (I) avec passage par la forme intermédiaire vinylique et dans ce cas aucune conclusion ne peut être formulée concernant les aptitudes migratrices. Nous discuterons cette question plus loin à propos des dérivés aryldialcoylés.

b) *Aminoalcools* (RR′)COH.CH(NH^2). R. — La désamination de ces aminoalcools s'effectue en passant par une forme intermédiaire différente de celle qui se produit dans la déshydratation des glycols correspondants :



Forme intermédiaire de la désamination des alcools. — Formes intermédiaires de la déshydratation des glycols.

Ainsi, peut-on par la désamination de ces aminoalcools comparer les aptitudes migratrices relatives de deux radicaux R et R′. Toutefois jusqu'ici les seuls cas étudiés sont ceux dans lesquels R′=R″= benzyle et R = CH^3 ou benzyle (34) et qui ne comportent donc pas de comparaison possible.

II. — Dérivés aryldialcoylés.



Aryldialcoylés symétriques. — Aryldialcoylés dissymétriques.

1° *Dérivés aryldialcoylés symétriques.*



Ces dérivés peuvent permettre de comparer soit Ar et R (aminoalcools et iodhydriues), soit R′ et H (oxydes et glycols) sous réserve, dans ce dernier cas, qu'il n'y a pas formation intermédiaire de dérivés vinyliques s'isomérisant par migration nécessaire et non facultative de II.

Nous n'exposerons ici que ce qui concerne les glycols, les oxydes d'éthylène et les iodhydrines (ArR)COH.CHI.R′ qui seules ont fait l'objet de quelques recherches systématiques.

(34) Bettzieche et Ehrlich. *Zeits. Physiol.*, 1925, t. 150, p. 197.

a) *Arydialcoylglycols symétriquement alcoylés* (ArR)COH.CHOH.R′. — Les deux seuls glycols étudiés dans lesquels Ar = C^6H^5 et R=R′=C^2H^5 ou C^3H^7 ont fourni par déshydratation une cétone (ArR)CH.CO.R′ (35).

Dès lors *si on admet qu'il n'y a pas déshydratation vinylique du glycol*, on peut conclure que *l'hydrogène émigre mieux que l'éthyle ou le propyle.*

b) *Oxydes d'éthylène* (ArR)C-CH.R′. — L'étude de l'isomérisation



de ces oxydes n'a été effectuée que sur deux représentants dans lesquels R est un éthyle, R′ un méthyle et Ar soit un phényle soit un anisyle. Dans les deux cas, l'isomérisation donne lieu à la formation de la cétone (ArR)CH.CO.R′ avec migration de H, c'est-à-dire sans transposition moléculaire. Il s'ensuit que *les aptitudes migratrices de H l'emportent d'une manière exclusive sur celles de CH^3* (36). On peut faire rentrer dans ce groupe l'isomérisation du phénylcyclohexène et de son homologue para méthylé qui donne lieu à la formation prépondérante de cétone non transposée et un peu d'aldéhyde transposé à cycle en C^5, ce qui montre la prédominance migratrice de H sur le CH^2 de la chaine hydrocyclique (37).

c) *Iodhydrines* (ArR)COH.CHI.R′. — On a étudié trois représentants de ce groupe, l'un dans lequel Ar = C^6H^5, R = R′ = CH^3, l'autre dans lequel Ar = C^6H^5, R = C^6H^5 et R′ = CH^3, enfin le troisième avec Ar = anisyle, R = C^2H^5 et R′ = CH^3. ; leur déshalogénation par NO^3Ag conduit régulièrement aux cétones R.CO.CH(ArR′) ce qui indique une migration du radical cyclique.

On peut donc comparer R et Ar et conclure que *les aptitudes migratrices du phényle et de l'anisyle l'emportent sur celles du méthyle et de l'éthyle.*

2° *Dérivés aryldialcoylés dissymétriques.*



(RR′)C.CH.Ar

(Comparaison de Ar et H ou de R et R′)

Ces dérivés doivent, suivant que le phénomène migrateur a lieu sur l'un ou l'autre des carbones, permettre de comparer soit R et R′ soit Ar et H. Tandis que les aminoalcools étudiés répondent seulement au type Ar.CH(NH^2).COH(RR′) et ne permettent qu'une seule comparaison, celle de R et de R′, les autres dérivés peuvent, soit exister sous les deux formes isomères (iodhydrines), soit se déshydrater (glycols) ou s'isomériser (oxydes) dans les deux sens possibles et permettre par conséquent tantôt la comparaison de R et de R′, tantôt celle de Ar et de H, comme le montrent les schémas ci-après répartis suivant les deux types possibles :

(35) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 1658.

(36) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 145. — Paul Weill, *ce Bulletin*, 1931, p. 1802.

(37) Jeanne Lévy et Sfiras, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 45 (*ce Bull.* 1931, p. 1830).

Glycols.........	Ar.CHOH.C¦OH¦(RR')	Ar.CH¦OH¦.COH(RR')
Oxydes........	Ar.CH—C(RR') \ / O	Ar.CH—C(RR') \ / O
Iodhydrines....	Ar.CHOH.C¦I¦(RR')	Ar.CH¦I¦.COH(RR')
Aminoalcools...	....	Ar.CH¦NH^2¦.COH(RR')
	Type I permettant de comparer Ar et H	Type II permettant de comparer R et R

Ces quatre séries de dérivés seront étudiées successivement.

a) *Aryldialcoylglycols* Ar.CHOH.COH(RR'). — On sait que la déshydratation de ces glycols peut s'effectuer d'après deux processus distincts (types I et II ci-dessus), non seulement suivant le réactif employé, mais aussi, pour un même réactif, suivant la nature des radicaux Ar, R et R' (38).

C'est ainsi que le type I se produit le plus souvent sous l'influence de l'acide sulfurique dilué à chaud et pour Ar=C^6H^5, R et R étant des radicaux acycliques dont la capacité affinitaire n'est pas trop faible; par contre le type II se produit le plus souvent par l'acide sulfurique concentré à froid quels que soient les radicaux substituants et parfois même par l'acide sulfurique dilué à chaud lorsque R et R' = benzyle et Ar = phényle.

Tandis que les réactions du type I conduisent toujours aux aldéhydes (ArRR')CH.CHO (transposition semihydrobenzoïnique), ce qui montre que *les aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent toujours sur celles de l'hydrogène* (voir nos 1, 2, 3, 8, 14, 18 et 26 à 29 du tableau ci-après), les réactions du type II conduisent à des cétones (ArR)CH.CO.R' (transposition semipinacolique) dont on peut d'après leur constitution déduire les aptitudes migratrices relatives de R et de R'.

L'étude systématique que nous avons entreprise il y a une dizaine d'années nous avait montré en 1928 que l'on peut ainsi conclure que les aptitudes migratrices de l'éthyle et du benzyle l'emportent sur celle du méthyle (39). Cette étude a été poursuivie depuis d'une manière approfondie par nous-mêmes et par divers collaborateurs MM. Jullien, Pernot et Weill; elle a porté jusqu'ici sur vingt-neuf glycols dont dix-neuf avec Ar=C^6H^5, six avec Ar = anisyle et quatre avec divers autres radicaux cycliques.

Les résultats obtenus avec ces 29 glycols ont été rassemblés dans le tableau ci-après; treize de ces glycols ont été soumis à l'action des deux réactifs, acide sulfurique dilué et concentré (nos 1, 2, 3, 8, 14, 18, 19, 21, 23, 25 à 28); les autres ont été traités par un seul réactif, à savoir quatre par l'acide dilué (nos 20, 22, 24 et 29) et douze par l'acide concentré (nos 4 à 7, 9 à 13 et 15 à 17).

L'examen de ceux de ces résultats qui comportent une compa-

(38) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Chim. Phys.*, 1909, t. **16**, p. 237. — Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 183. — Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 820. — Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 735. — Tiffeneau, Jeanne Lévy et P. Jullien, ce *Bulletin*, 1931, p. 1788.

(39) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 312.

Action de SO^4H^2 dilué et concentré sur les glycols Ar.CHOH.COH(RR′)

	Nature des radicaux			SO^4H^2 à froid. Obtention de cétones transposées		Action de SO^4H^2 dilué à chaud		
	Ar	R	R′	Aptitudes migratrices		Obtention d'aldéhydes	Obtention de cétones	Aptitudes migratrices
1	C^6H^5	CH^3	CH^3	—	(3)	Ald. (1)	—	Ar > H
2		CH^3	C^2H^5	$C^2H^5 > CH^3$	(4)	Ald. (4 *bis*)	cétone	Ar > H et $C^2H^5 > CH^3$
3		CH^3	C^3H^7	$C^3H^7 = CH^3$	(5)	Ald. (4 *bis*)	—	Ar > H
4		CH^3	$i.C^3H^7$	$i.C^3H^7 > CH^3$	(5)		—	—
5		CH^3	C^4H^9	$C^4H^9 > CH^3$	(5)		—	—
6		CH^3	$i.C^4H^9$	$CH^3 > i.C^4H^9$	(5)		—	—
7		CH^3	C^7H^7	$C^7H^7 > CH^3$	(5)		—	—
8		C^2H^5	C^2H^5	—	(4)	Ald. (1) (4)	—	Ar > H
9		—	C^3H^7	$C^2H^5 > C^3H^7$	(5)		—	—
10		—	$i.C^3H^7$	$C^2H^5 > i.C^3H^7$	(5)		—	—
11		—	C^4H^9	$C^4H^9 > C^2H^5$	(5)		—	—
12		—	$i.C^4H^9$	$C^2H^5 > i.C^4H^9$	(5)		—	—
13		—	C^7H^7	$C^7H^7 > C^2H^5$	(5)		—	—
14		C^3H^7	C^3H^7	—	(4)	Ald. (4)		Ar > H
15		—	C^4H^9	$C^4H^9 > C^3H^7$	(5)			—
16		—	C^7H^7	$C^7H_7 > C^3H^7$	(5)		—	—
17		$i.C^3H^7$	C^7H^7	$C^7H^7 > i.C^3H^7$	(5)		—	—
18		C^4H^9	C^4H^9	—	(4)	Ald. (4)	—	Ar > H
19		C^7H^7	C^7H^7	—	(2)	cétone	—	—
20	Anisyle	CH^3	CH^3	—			cétone (6)	—
21		CH^3	C^2H^5	$C^2H^5 > CH^3$	(7)		cétone (7)	$C^2H^5 > CH^3$
22		C^2H^5	C^2H^5	—	(6)		cétone (6)	—
23		C^2H^5	C^3H^7	$C^3H^7 > C^2H^5$	(7)		cétone (7)	$C^3H^7 > C^2H^5$
24		C^3H^7	C^3H^7	—			cétone (6)	—
25		C^7H^7	C^7H^7	—	(8)		cétone (2)	—
26	*o*-Méthoxyph.	CH^3	CH^3	—	(8)	Ald. (9)	—	Ar > H
27	*m*.Méthoxyph.	CH^3	CH^3	—	(9)	Ald. (9)	—	Ar > H
28	*p*.Tolyle.	CH^3	CH^3	—	(10)	Ald. (10)	—	Ar > H
29	Pipéronyle.	CH^3	CH^3	—		Ald. (10)	—	Ar > H

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **16**, p. 237.
(2) ORÉKOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 113, 174.
(3) Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 820.
(4) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 312.
(4 *bis*) Jeanne LÉVY et A. TABART, ce *Bulletin*, 1931, p. 1787.
(5) TIFFENEAU, Jeanne LÉVY et P. JULLIEN, ce *Bulletin*, 1931, p. 1788.
(6) TIFFENEAU, Jeanne LÉVY et P. WEILL, ce *Bulletin*, 1931, p. 1712.
(7) P. WEILL, ce *Bulletin*, 1931, p. 1795.
(8) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 392.
(9) Jeanne LÉVY et PERNOT, ce *Bulletin*, 1931, p. 1721.
(10) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, ce *Bulletin*, 1931, p. 1751.

raison des aptitudes migratrices des radicaux R et R', à savoir ceux fournis par les seize représentants (nos 2 à 7, 9 à 13, 15, 16, 17, 21 et 23) dans lesquels ces radicaux sont différents, montre, d'une part, que les radicaux méthyle et propyle (n° 3) et les radicaux benzyle et éthyle (n° 13) présentent deux à deux des aptitudes migratrices sensiblement identiques, si bien qu'il y a dans ces cas formation des deux cétones isomères en quantités à peu près égales; d'autre part que les autres radicaux présentent entre eux des différences assez marquées pour que chez les quatorze autres glycols il y ait migration exclusive de l'un des radicaux et formation d'une seule cétone.

L'ensemble de ces résultats permet d'établir le classement ci-après des divers radicaux examinés, ceux-ci étant rangés d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes :



$$n C^4H^9 > \text{Benzyle} > \text{Ethyle} > \begin{matrix} i C^3H^7 \\ n C^3H^7{=}CH^3 \end{matrix} > i C^4H^9$$

On peut confronter ce classement avec celui rapporté ci-après concernant les mêmes radicaux rangés d'après leurs capacités affinitaires croissantes.

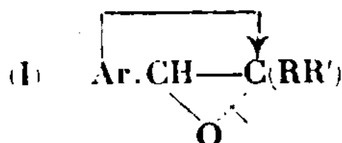
Benzyle > Ethyle > Butyle > Isobutyle > Propyle > Méthyle

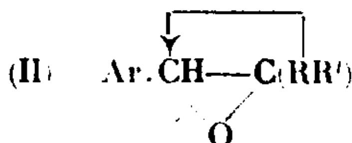
On voit que à l'exception du butyle et de l'isobutyle ces radicaux se classent au point de vue de leurs aptitudes migratrices décroissantes dans un ordre qui est sensiblement de même sens que celui de leurs capacités affinitaires croissantes c'est-à-dire en sens inverse de leur capacités affinitaires décroissantes. Ainsi, *sauf quelques exceptions, les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires des radicaux acyliques croissent ou décroissent en sens inverse.*

Quant aux radicaux butyle et isobutyle qui paraissent aberrants ils se classent néanmoins l'un par rapport à l'autre dans un ordre inverse de celui de leurs capacités affinitaires.

On peut donc conclure que les *aptitudes migratrices de radicaux acycliques sont en général d'autant plus marquées que leurs capacités affinitaires sont plus faibles.*

b) *Oxydes d'aryldialcoyléthylène* Ar.CH-C(RR'). — Parmi les dix-sept oxydes étudiés (voir p. 1678), douze s'isomérisent exclusivement suivant le mécanisme II avec formation de cétones (nos 5 à 13, 16 à 17) et deux suivant le mécanisme I avec formation d'aldéhydes (nos 1 et 15); les trois autres (nos 2, 3 et 4) s'isomérisent à la fois par les deux mécanismes. On sait que ce comportement différent dépend en grande partie de la nature des radicaux Ar, R et R' et vraisemblablement de leurs capacités affinitaires.





Toutes ces isomérisations sont accompagnées de migrations soit

des radicaux R ou R′ dans les isomérisations s'effectuant suivant le mécanisme (II), soit du radical Ar dans l'autre cas (mécanisme I). Ces résultats sont réunis dans le tableau ci-après où lorsque R est différent de R′ on a indiqué par les inégalités R>R′ ou R′>R le radical dont les aptitudes migratrices l'emportent. D'autre part, comme dans le tableau du mémoire précédent (p. 1639), on a représenté par des croix (une à quatre) les proportions des produits formés.

Dans tous les cas où s'observe le mécanisme II la migration de l'un des radicaux acycliques R et R′ est exclusive; de même pour le mécanisme I, qu'il se produise seul ou accompagné du mécanisme II, la migration du radical cyclique Ar est exclusive.

	Nature des radicaux Ar, R et R′			Formation de cétones Ar(R)CH.CO.R′ Ar(R′)CH.CO.R		Formation d'aldéhydes Ar(RR′)C.CHO Conclusions Ar > H
	Ar	R	R′	Résultats	Conclusions	Résultats
1	Phényle	CH^3	CH^3 (40)			++++
2	—	CH^3	C^2H^5 (41)	++	$C^2H^5 > CH^3$	++
3	—	CH^3	C^3H^7 (41)	++	$CH^3 > C^3H^7$	++
4	—	C^2H^5	C^2H^5 (41)	++		++
5	—	C^7H^7	CH^3 (41)	++++	$C^7H^7 > CH^3$	—
6	—	C^7H^7	C^2H^5 (41)	++++	$C^7H^7 > C^2H^5$	—
7	—	C^7H^7	C^3H^7 (41)	++++	$C^7H^7 > C^3H^7$	—
8	—	C^7H^7	C^7H^7 (41)	++++		—
9	Anisyle	CH^3	CH^3 (42)	++++		—
10	—	CH^3	C^2H^5 (43)	++++	$C^2H^5 > CH^3$	—
11	—	C^2H^5	C^2H^5 (44)	++++		—
12	—	C^3H^7	C^3H^7 (44)	++++		
13	—	C^7H^7	C^7H^7 (42)	++++		
14	*o*-Méthoxyphényle	CH^3	CH^3 (45)	++++		
15	*m*-Méthoxyphényle	CH^3	CH^3 (45)			++++
16	*p*-Tolyle	CH^3	CH^3 (46)	++++		—
17	Pipéronyle	CH^3	CH^3 (46)	++++		—

Dans cette liste comprenant 17 oxydes :

trois prouvent que Ar>H sans rien prouver concernant R et R′ (n[os] 1, 4 et 15);

deux prouvent que Ar>H et que R>R′ (n[os] 2 et 3);

quatre ne prouvent rien pour Ar et H, mais prouvent que R>R′ (n[os] 5, 6, 7 et 10);

cinq ne prouvent rien à aucun point de vue (n[os] 8, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17).

(40) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 63.

(41) Jeanne Lévy et Tabart, ce *Bulletin* 1931, p. 1784-1787.

(42) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 63; 1927, t. 41, p. 416.

(43) Paul Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1800.

(44) Tiffeneau, Jeanne Lévy et Paul Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1715 et 1717.

(45) Jeanne Lévy et Pernot, ce *Bulletin*, 1931, p. 1736-1737.

(46) Tiffeneau, Jeanne Lévy, ce *Bulletin*, 1931, p. 1748-1749.

En résumé on peut formuler les conclusions suivantes :

4° *Les aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent* dans tous les cas *sur celles de l'hydrogène* (n[os] 1 à 4 pour le phényle et n° 15 pour le *m*-méthoxyphényle) ;

2° *Les radicaux acycliques peuvent au point de vue de leurs aptitudes migratrices croissantes se classer dans l'ordre suivant* (d'après les n[os] 2, 3, 5, 7 et 10) :

Propyle < Méthyle < Ethyle < Benzyle

Comme d'après leurs capacités affinitaires croissantes ces radicaux se classent dans l'ordre suivant :

Benzyle < Ethyle < Propyle < Méthyle

ou peut conclure que, *à une exception près, celle du propyle, les aptitudes migratrices des radicaux acycliques progressent généralement en sens inverse des capacités affinitaires.*

c) *Iodhydrines* (I) Ar.CHOH.CI(RR') (II) Ar.CHI.COH(RR'). — Un petit nombre de ces iodhydrines ont pu être étudiées ; les unes appartiennent au type I (n[os] 6, 7, 9 et 10) et donnent par déshalogénation des aldéhydes (ArRR')C.CHO avec migration du radical cyclique Ar ; les autres appartiennent au type II (n[os] 1, 2, 3, 4 et 5) et leur déshalogénation conduit aux cétones (ArR)CH.CO.R' par migration de l'un des radicaux acycliques R, ce qui pour les iodhydrines (n° 2, 3 et 5) permet la comparaison de R et de R'. Enfin une autre de ces iodhydrines (n° 8), qui est constituée par un mélange des types I et II, fournit, par sa déshalogénation, à la fois un aldéhyde du type I et une cétone du type II. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après :

	Ar	R	R'	Ar.CHOH.CI RR' Formation d'aldéhydes Ar > H	Ar.CHI.COH RR' Formation de cétones R > R'		
					Résultats	Conclusions	
1	C^6H^5	CH^3	CH^3	—	++++	—	(47)
2	C^6H^5	CH^3	C^2H^5	—	++++	$C^2H^5 > CH^3$	(48)
3	C^6H^5	CH^3	C^3H^7	—	—	—	(54)
4	C^6H^5	CH^3	C^7H^7	—	++++	$C^7H^7 > CH^3$	(48)
5	C^6H^5	C^2H^5	C^7H^7	—	—	—	(49)
6	*p*-$CH^3OC^6H^4$	CH^3	CH^3	++++	—	—	(50)
7	*o*-$CH^3OC^6H^4$	CH^3	CH^3	++++	—	—	(52)
8	*m*-$CH^3OC^6H^4$	CH^3	CH^3	++++	++++	—	(52)
9	*p*-$CH^3OC^6H^4$	CH^3	C^2H^5	++++	—	—	(51)
10	*p*-$CH^3C^6H^4$	CH^3	CH^3	++++	—	—	(53)
11	$CH^2O^2C^6H^3$	CH^3	CH^3	++++	—	—	(53)

(47) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 809.
(48) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 735.
(49) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 416.
(50) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *id.*, 1926, t. **39**, p. 763 ; 1927, t. **41**, p. 416.
(51) WEILL, ce *Bulletin*, 1931.
(52) Jeanne LÉVY et PERNOT, ce *Bulletin*, 1931.
(53) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, ce *Bulletin*, 1931.
(54) A. TABART, *Thèse Doct. Sc. phys.*, Paris, 1931, p. 45.

On peut donc formuler les conclusions suivantes qui sont d'accord avec les précédentes :

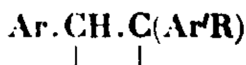
1° *Les aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent sur celle de l'hydrogène*;

2° *Les aptitudes migratrices du benzyle et de l'éthyle l'emportent d'une manière exclusive sur celle du méthyle.* On sait qu'inversement les capacités affinitaires de ces mêmes radicaux sont inférieures à celle du méthyle.

d) *Aminoalcools* Ar.CH(NH^2).COH(RR'). — La désamination de ces amino-alcools peut les transformer en cétones Ar(R)CH.CO.R' et Ar(R')CH.CO.R avec migration soit du radical R, soit du radical R' dont on a ainsi la possibilité de comparer les aptitudes migratrices relatives.

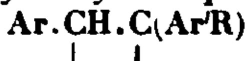
Toutefois, jusqu'ici il n'a été préparé que deux représentants de cette série, dans lesquels Ar est un phényle tandis que R et R sont identiques, à savoir benzyle dans un cas (55) et éthyle dans l'autre (56); ces deux exemples ne peuvent donc pas nous intéresser en ce qui concerne les aptitudes migratrices puisque R et R' ne sont pas différents. D'ailleurs dans le premier cas seulement il y a transposition avec formation de $C^6H^5(C^7H^7)CH.CO.C^7H^7$, alors que dans le second cas, la désamination ne comporte qu'un remplacement de NH^2 par OH avec formation du glycol correspondant.

III. Dérivés alcoyldiarylés.


Ar.CH.C(Ar'R)


R.CH.C(ArAr')

1° *Alcoyldiarylés symétriquement arylés.*


Ar.CH.C(Ar'R)

(Comparaison de Ar à H et de Ar' à R)

L'étude de ces dérivés (types I et II) peut permettre de comparer les aptitudes migratrices des radicaux cycliques soit par rapport aux radicaux acycliques R, soit par rapport à l'hydrogène.

On a pu dans ce groupe utiliser les quatre réactions habituellement envisagées par nous et, suivant les conditions opératoires, on

	Type I permettant de comparer Ar et H.	Type II permettant de comparer Ar' et R.
Glycols	Ar.CHOH.C⁞OH⁞(Ar'R)	Ar.CH⁞OH⁞.COH(Ar'R)
Oxydes	Ar.CH—C(Ar'R) (pont O)	Ar.CH—C(Ar'R) (pont O)
Iodhydrines	Ar.CHOH.C⁞I⁞(Ar'R)	Ar.CH⁞I⁞.COH(Ar'R)
Aminoalcools	....	Ar.CH⁞NH^2⁞.COH(Ar'R)

(55) Bettzieche et Ehrlich, *Z. physiol. Chem.*, 1925, t. 150, p. 197. — Mc Kenzie et R. Roger, *Chem. Soc.*, 1927, p. 571.

(56) Mc Kenzie et Roger, 1927, *loc. cit.*

a pu réaliser pour chacune d'elles, sauf pour les aminoalcools dont on ne connaît que les représentants appartenant au type II, les deux mécanismes suivants figurés ci-dessus.

Nous étudierons successivement ces quatre séries de dérivés.

a) *Alcoyldiarylglycols* (Alcoylhydrobenzoïnes) Ar.CHOH.COH (Ar'R). — Comme on vient de le rappeler, la déshydratation de ces glycols peut, suivant le réactif employé (acide sulfurique concentré à froid ou dilué à chaud) et suivant la nature des radicaux substituants Ar, Ar' et R, donner lieu, soit simultanément aux deux modes réactionnels ci-dessus indiqués, soit à l'un seulement d'entre eux, chacun d'eux pouvant donner naissance à un ou deux produits.

Dans le premier mode qui comporte l'élimination de l'oxhydryle tertiaire, il peut y avoir formation de deux produits, l'un, aldéhydique (I), par migration du radical Ar (transposition hydrobenzoïnique) :

(I) Ar.CHO¦H¦.C¦OH¦(Ar'R) → Ar.CH.C(Ar'R) → CHO.C(ArAr'R)
(with O bridging below in the intermediate)

l'autre, cétonique (*Ibis*), formé sans transposition et pouvant résulter soit de la migration de l'atome d'hydrogène, soit plus vraisemblablement de la formation intermédiaire d'un vinylique :

Ar.C¦H¦OH.C¦OH¦(Ar'R) → [Ar.COH : C(Ar'R) ↘
(I *bis*) Ar.CO.CH(Ar'R)
Ar.CHO¦H¦.C¦OH¦(Ar'R) → Ar.CH—C(Ar'R) ↗
(with O bridging below in the intermediate)

Dans le second mode, qui comporte l'élimination de l'oxhydryle secondaire, il y a formation de cétones transposées (transposition semipinacolique), par migration exclusive du radical cyclique Ar', celui-ci émigrant toujours de préférence à n'importe quel radical acyclique :

(II) Ar.CH¦OH¦.CO¦H¦(Ar'R) → Ar.CH.C(Ar'R) → (ArAr')CH.CO.R
(with O bridging below in the intermediate)

Cette réaction découverte par Orékhoff en 1919 pour R = isobutyle ou benzyle et pour Ar = Ar' = C^6H^5, puis poursuivie dans notre laboratoire par M. Orékhoff, en collaboration avec l'un de nous et par M. Billard, a été ainsi appliquée à cinq nouveaux glycols dans lesquels Ar = Ar' = C^6H^5 et R = méthyle, éthyle, propyle, butyle.

Toutefois, l'étude d'autres séries de glycols ayant montré que ce n'est pas seulement le radical acyclique R qui influe dans ces réactions, mais aussi les radicaux cycliques Ar et Ar', un de nos collaborateurs, M. Weill, a appliqué la même réaction en conservant R = méthyle ou éthyle mais en remplaçant Ar et Ar' soit par deux

anisyles, soit par un phényle et un anisyle. Les divers résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau suivant dans lequel on a tenu à indiquer les produits fournis par chacun des deux réactifs employés, de façon à montrer l'influence exercée à la fois par le réactif et par les radicaux substituants, radicaux dont la capacité affinitaire intervient pour une part importante comme nous l'avons fait remarquer dans notre mémoire précédent (ce *Bull.*, p. 1639) où déjà nous avons précisément inséré le même tableau :

	Acide sulfurique dilué			Acide concentré	
	Aldéhyde Élimination de OH tert.	Cétone non transposée Elimination de OH tert.	Cétone transposée Elimination de OH sec.	Cétone transposée Elimination de OH sec.	Cétone non transposée Elimination de OH tert.
I. — *Ar=Ar'=Phényle.*					
1 R=CH^3...........	++++	....	....	....	++++ (57)
2 R=C^2H^5..........	++++	....	....	++	++ (58)
3 R=*n* C^3H^7.........	+++	....	+	+++	+ (59)
4 R=*i* C^3H^7.........	++	....	++	++++	.... (60)
5 R=*n* C^4H^9.........	+++	+	....	+	+++ (59)
6 R=*i* C^4H^9.........	+++	....	....	....	++++ (58)
7 R=*i* C^5H^{11}........	+++	....	....	++	++ (60)
8 R=C^7H^7...........	....	....	++++	++++	.... (58)
II. — *Ar=Ar'=Anisyle.*					
9 R=CH^3...........	++++		....		++++ (60)
10 R=C^2H^5..........	++		++	++++	.... (60)
III. — *Ar=Anisyle. Ar'=Phényle.*					
11 R=C^2H^5..........	....		++++	++++	.... (60)
Conclusions concernant les aptitudes migratrices.	Ar > H	Aucune conclusion sûre n'est possible.	Ar' > R	Ar' > R	Aucune conclusion sûre n'est possible.

Dans les cas où Ar=Ar' (c'est-à-dire pour les dix premiers glycols), la formation de cétone non transposée peut résulter soit d'une élimination de l'oxhydryle tertiaire suivant le type vinylique, avec migration nécessaire et par conséquent non préférentielle de H, soit d'une élimination de l'oxhydryle secondaire avec migration éventuelle de R ; il s'ensuit que dans ces cas, aucune conclusion sûre ne peut être formulée, tout au moins en ce qui concerne les résultats fournis par l'acide concentré et pour ce qui est de décider si la migration de Ar est exclusive ou accompagnée d'une migration de R.

Toutefois si l'on se limite à l'étude de l'action de l'acide sulfurique dilué sur les glycols 3, 4, 8 et 10, on peut conclure que les aptitudes migratrices des radicaux arylés l'emportent d'une

(57) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. chim. phys.*, 1909 (8), t. 16, p. 237 (SO^4H^2 dilué).

(58) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25 (SO^4H^2 concentré) R = éthyle, p. 183 ; R = isobutyle p. 18 ; R = benzyle, p. 109.

(59) Billard, *Ibid.*, 1921, t. 29, p. 429 (SO^4H^2 concentré).

(60) Tiffeneau et Orékhoff, *Ibid.*, 1923, t. 33, p. 195.

manière exclusive sur l'éthyle, le propyle, l'isopropyle et le benzyle puisqu'il n'y a pas de formation simultanée de cétone non transposée. Il en est de même pour les glycols 4, 8 et 10 traités par l'acide sulfurique concentré à froid, ce qui prouve que dans ces cas les aptitudes migratrices des radicaux aryles l'emportent d'une manière exclusive sur l'éthyle, l'*i*-propyle et le benzyle.

Notons enfin que dans le seul cas où Ar est différent de Ar' (glycol n° 11) la formation d'une seule cétone transposée prouve également d'une manière irréfutable la migration préférentielle exclusive d'un radical aryle (phényle) sur un radical alcoyle (éthyle) (61).

Quant à la formation d'aldéhyde (colonne 1) elle prouve que les aptitudes migratrices de Ar l'emportent toujours sur celles de H et probablement d'une manière exclusive.

Comme conclusion générale, on peut écrire que *les aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent sur celles des radicaux acycliques et sur celle de l'hydrogène*, le plus souvent même d'une manière exclusive.

b) *Oxydes d'éthylène* (ArR)C—CH-Ar'. Dans ce groupe les seuls



oxydes étudiés sont ceux pour lesquels l'isomérisation a lieu par rupture de l'oxygène pontal du côté des radicaux disubstitués. Pour $Ar=Ar'=C^6H^5$, alors que R est un méthyle ou un éthyle (62), l'isomérisation a lieu avec migration du radical C^6H^5 et formation d'aldéhyde. Ainsi le *radical phényle émigre de préférence à l'hydrogène.*

c) *Iodhydrines* (ArR)CI.CHOH.Ar' et (ArR)COH.CHI.Ar'. — Pour $Ar=Ar'=C^6H^5$ et $R=CH^3$ (63), les deux iodhydrines isomères ont pu être préparées et nous avons étudié sur celles-ci l'enlèvement de IH les deux réactions s'effectuent d'après les schémas suivants :



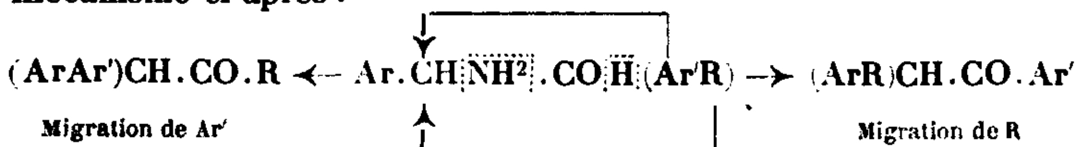
$$(C^6H^5)(CH^3)CHI.COH.C^6H^5 \longrightarrow CH^3.CO.CH(C^6H^5)^2$$



$$(C^6H^5)(CH^3)COH.CHI.C^6H^5 \longrightarrow (C^6H^5)^2(CH^3)C.CHO$$

Dans le premier cas C^6H^5 émigre de préférence à CH^3; dans le second cas C^6H^5 émigre de préférence à l'hydrogène, sauf à invoquer le mécanisme vinylique qui exclurait toute question d'aptitude migratrice. *Ainsi le radical phényle émigre de préférence au méthyle et à l'hydrogène.*

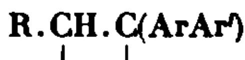
d) *Aminoalcools* $Ar.CH(NH^2).COH(ArR)$. — Les aminoalcools de ce type peuvent par désamination se transformer en cétones résultant d'une migration soit du radical Ar soit du radical R suivant le mécanisme ci-après :



(61) Weill, Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1929. ce *Bull.*, p. 1816.
(62) Tiffeneau et Jeanne Lévy, ce *Bulletin*, 1931, p. 1810. Travail inédit en ce qui concerne l'oxyde dans lequel $R = C^2H^5$.
(63) Tiffeneau et Jeanne Lévy, ce *Bulletin*, 1931, p. 1810 et 1811.

Cette réaction permet donc de comparer les capacités affinitaires des radicaux cycliques et acycliques. Elle a été réalisée par Mc Kenzie pour deux aminoalcools dans lesquels $Ar=Ar'=C^6H^5$ alors que $R=CH^3$ pour l'un (64), et C^6H^5 pour l'autre (65). Il y a toujours migration exclusive du radical aromatique. On peut donc en conclure une fois de plus que les *radicaux cycliques émigrent de préférence aux radicaux acycliques.*

2° *Alcoyldiarylés dissymélriquement arylés.*

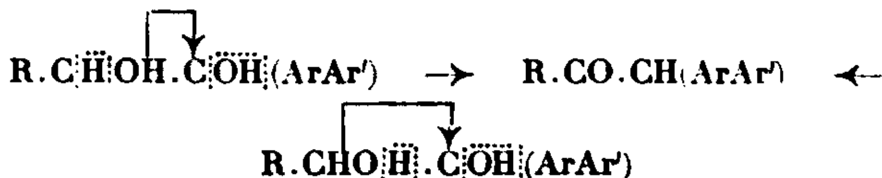


(Comparaison de R et H et de Ar et Ar')

L'étude de ces dérivés peut permettre de comparer soit les aptitudes migratrices des deux radicaux Ar et Ar' (cas des aminoalcools et des iodhydrines), soit R et H (cas des glycols et des oxydes d'éthylène), sous réserve toutefois que dans le cas des glycols il n'y a pas formation intermédiaire possible de dérivé vinylique s'isomérisant par migration nécessaire et non facultative de H, ce qui exclurait, comme nous l'avons déjà dit, toute intervention des aptitudes migratrices. Nous exposerons successivement ce qui concerne les glycols, les oxydes d'éthylène, les iodhydrines et les aminoalcools.

a) *Alcoyldiarylglycols dissymétriques* R.CHOH.COH(ArAr'). — Les glycols étudiés dans cette série et dans lesquels $Ar=Ar'=C^6H^5$ $R=CH^3$ (66), C^3H^7 (67), C^4H^9 (68), iC^3H^7 (68), iC^4H^9 (68), iC^5H^{11} (68), nC^6H^{13} (69) et C^6H^{11} (70) ont tous fourni par déshydratation sulfurique une cétone $R.CO.CH(C^6H^5)^2$ par élimination de l'oxhydryle tertiaire.

Cette réaction si largement étudiée peut être formulée de deux manières différentes :



suivant que l'hydrogène éliminé avec l'oxhydryle tertiaire provient soit de l'oxhydryle secondaire ce qui permet de conclure que *l'hydrogène émigre de préférence à un radical acyclique*, soit de l'hydrogène non oxhydrylique avec passage intermédiaire par la forme vinylique ce qui ne permet aucune conclusion concernant les aptitudes migratrices.

(64) Mc Kenzie et Richardson, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 79. — Mc Kenzie et R. Roger, *Ibid.*, 1924, t. **125**, p. 844.

(65) Mc Kenzie et R. Roger, *Ibid.*, 1927, t. **131**, p. 571.

(66) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, t. **143**, p. 127. — Stoermer, Riebel, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2288.

(67) Billard, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. **29**, p. 429.

(68) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 195.

(69) Nicolle, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. **39**, p. 55.

(70) Orékhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. **41**, p. 1174.

b) *Oxydes d'éthylène* R.CH.C(ArAr'). — Les oxydes d'éthylène



étudiés dans cette série peuvent être divisés en deux groupes suivant la nature des radicaux Ar et Ar' d'une part, et des radicaux R d'autre part. Dans tous les cas la rupture de la liaison se produit entre l'oxygène pontal et le carbone substitué par les deux radicaux cycliques.

α) Le premier groupe étudié d'abord par l'un de nous en collaboration avec Lagrave (71), puis par Lagrave seul (72), comprend les oxydes d'éthylène dans lesquels Ar=Ar'=C^6H^5 tandis que R=CH^3, C^2H^5, C^3H^7, *i* C^3H^7, C^4H^9, *i*C^4H^9 et C^7H^7.

Après la rupture de l'oxygène pontal, l'isomérisation comporte deux possibilités à savoir soit la migration de l'hydrogène avec formation d'une cétone $(C^6H^5)^2$CH.CO.R, soit la migration du radical R avec formation d'aldéhyde R$(C^6H^5)^2$C.CHO. Pour R=CH^3 ou C^3H^7, on isole exclusivement le produit cétonique, il y a donc migration exclusive de H. Pour R=C^2H^5, *i*C^3H^7, C^4H^9, *i*C^4H^9 ou C^7H^7, il a été obtenu un mélange en proportions variables des produits cétoniques et aldéhydiques, d'où migration simultanée de H et de R. On peut donc conclure que les radicaux méthyle et propyle, qui sont précisément des radicaux acycliques dont la capacité affinitaire est la plus forte, émigrent moins bien que l'hydrogène. Au contraire les radicaux éthyle, isopropyle, butyle et benzyle qui sont parmi les radicaux acycliques dont la capacité affinitaire est la plus faible, émigrent aussi facilement que l'hydrogène. Il n'y a donc d'exception que pour l'isobutyle qui, au point de vue capacité affinitaire se range près du méthyle et du propyle, alors qu'au point de vue aptitude migratrice nous le voyons se ranger avec les radicaux à faible capacité affinitaire. Quoi qu'il en soit, on peut conclure que d'une façon générale, *les aptitudes migratrices des divers radicaux, considérées par rapport à celle de l'hydrogène, apparaissent d'autant plus importantes que leurs capacités affinitaires sont plus faibles.*

β) Le deuxième groupe étudié par P. Weill (73) comprend, d'une part, les oxydes d'éthylène pour lesquels Ar=Ar'=Anisyle et R=CH^3 ou C^2H^5, et d'autre part, un oxyde dans lequel Ar est un phényle, Ar' un anisyle et R un éthyle. Dans ces trois cas il y a migration de l'atome d'hydrogène et non du radical méthyle ou éthyle. Bien que ces faits soient peu nombreux, on voit que dans ces réactions *les aptitudes migratrices de H l'emportent non seulement sur celles de* CH^3 dont la capacité affinitaire est plus forte, ce qui rentre dans la règle générale, *mais sur celles de* C^2H^5 dont la capacité affinitaire se rapproche de celle de H, tout en lui étant généralement supérieure.

Pour expliquer ces faits et surtout ceux signalés en α qui ne sont point absolument concordants au point de vue des aptitudes migra-

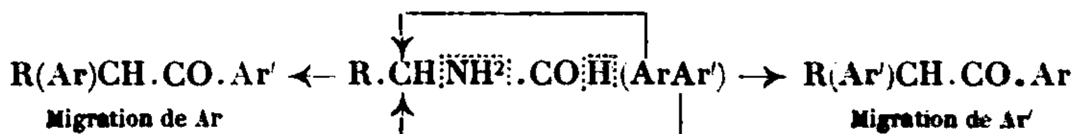
(71) Jeanne Lévy et Lagrave, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1032.
(72) Lagrave, *Ann. Phys. Chim.*, 1927, t. 8, p. 361.
(73) P. Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1822 et 1823.

trices, de l'hydrogène et de l'éthyle, nous renvoyons au mémoire de Lagrave (*loc. cit.*) dans lequel notre collaborateur a invoqué les influences qu'exercent à distance les substituants du carbone récepteur, c'est-à-dire du carbone sur lequel va se fixer le radical migrateur. C'est ainsi que la présence sur ce carbone récepteur de radicaux dont la capacité affinitaire est de plus en plus considérable impliquerait une modification des aptitudes migratrices des éléments ou des radicaux susceptibles d'émigrer. Ainsi l'anisyle semble renforcer les aptitudes migratrices de H qui alors l'emporte non plus seulement sur CH^3 et sur C^7H^7 ce qui est relativement normal mais aussi sur C^2H^5.

Nous signalerons des faits analogues dans l'étude de la désamination des divers aminoalcools (p. 1687 et 1689) et nous discuterons les uns et les autres dans nos conclusions finales (p. 1704 et 1706).

c) *Iodhydrines* R.CHI.COH(ArAr'). — Les seuls représentants de cette série ont été étudiés par P. Weill (74). Ils comprennent des dérivés pour lesquels Ar=Ar'=anisyle et R=CH^3 ou C^2H^5. L'enlèvement de IH par le nitrate d'argent s'effectue avec passage par la forme intermédiaire habituelle, puis, par migration du radical anisyle, il y a formation de cétone R(An)CH.CO.An. Toutefois comme Ar=Ar'=An cette étude n'est d'aucun intérêt au point de vue des aptitudes migratrices; elle ne le deviendrait qu'à condition d'avoir Ar différent de Ar'.

d) *Aminoalcools* R.CH(NH^2).COH(ArAr'). — La désamination de tels aminoalcools doit théoriquement s'effectuer par départ de NH^3 et migration consécutive de Ar ou de Ar' suivant le schéma :



Un certain nombre d'aminoalcools dans lesquels Ar=Ar' et qui ne peuvent par conséquent rien nous apprendre au point de vue des aptitudes migratrices, ont été antérieurement étudiés par divers auteurs (75); elles présentent cependant un certain intérêt puisqu'elles montrent que la désamination s'effectue le plus souvent suivant le mécanisme théoriquement prévu.

Tout récemment, nous avons entrepris en collaboration avec E. Ditz la désamination d'aminoalcools dans lesquels R étant un méthyle et Ar un phényle, Ar' est un anisyle ou un tolyle. Dans les deux cas, nous avons obtenu une cétone de formule générale R(Ar)CH.CO.Ar' avec migration exclusive du radical phényle.

Ainsi d'après ces résultats il apparaît que *le radical phényle possède des aptitudes migratrices supérieures à celles des radicaux*

(74) P. Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1821.

(75) Il a été étudié dans cette série d'autres amino alcools dans lesquels Ar=Ar'=Phényle et R=CH^3 ou C^7H^7 (Mc Kenzie et Wills, *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 283) Ar=Ar'=Phényle et R=C^3H^7iso ainsi que Ar=Ar'=tolyle et R=C^4H^9iso. (Seizo Kanao et Yaguchi, *Journ. of the Pharm. Soc. of Japan*, 1928, t. 48, p. 358).

anisyle et tolyle ce qui semble contraire à ce qui a été obtenu le plus généralement jusqu'ici. Nous montrerons (p. 1689), à propos de l'étude de la désamination des aminoalcools triarylés, que des résultats apparemment aussi aberrants ont déjà été signalés par Mc Kenzie. Ces divergences de comportement des radicaux cycliques est à rapprocher de divergences analogues obtenues en série acyclique dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène alcoyldiarylés dissymétriques (Lagrave, voir p. 1685) et aussi des résultats obtenus par l'un de nous dans la désamination de certaines amines alcoyldiarylées de formule générale $CH^3.CH(NH^2).CH(ArAr')$ qui, par désamination, pourraient théoriquement conduire avec migration du radical Ar ou Ar' à l'un ou l'autre des dérivés éthyléniques suivants $CH^3(Ar)C{=}CH.Ar'$ ou $CH^3(Ar')C{=}CH.Ar$. Or, dans ces diverses désaminations il a toujours été constaté que le radical phényle émigre de préférence au radical anisyle (76).

IV. Dérivés triarylés.

Dans le groupe des dérivés triarylés il a été étudié un certain nombre de glycols (ArAr')COH.CHOH.Ar'' ainsi que quelques-uns des oxydes d'éthylène et des aminoalcools correspondants. Quant à la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques du même type, elle est généralement assez pénible et de plus le traitement de l'iodhydrine ainsi formée par le nitrate d'argent en vue d'éliminer IH régénère le dérivé éthylénique initial.

Nous n'étudierons donc, au point de vue des aptitudes migratrices, que les aminoalcools et les glycols, bien que ces derniers ne permettent que la comparaison des aptitudes migratrices des radicaux acycliques avec l'hydrogène et à condition, comme nous le développerons ci-dessous, que l'on élimine la possibilité d'une déshydratation du type vinylique.

a) *Triarylglycols* (ArAr')COH.CHOH.Ar''. — La déshydratation des glycols appartenant à ce groupe a lieu le plus souvent par départ de l'oxhydryle tertiaire avec formation soit d'un aldéhyde par migration du radical Ar'' l'emportant sur H, soit d'une cétone qui peut être transposée Ar.CO.CH(Ar'Ar'') et Ar'CO.CH(ArAr'') (migration de Ar ou de Ar') ou non transposée (ArAr')CH.CO.Ar''. Comme il a été déjà mentionné plusieurs fois ci-dessus, cette formation de cétone non transposée qui comporte l'élimination de l'OH tertiaire peut résulter, soit d'une migration de H l'emportant sur Ar'' dans le cas où le départ d'eau s'est effectué avec l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire, soit par migration nécessaire de H dans le cas où il s'est produit une déshydratation vinylique (77).

(76) Jeanne Lévy, Gallais et D. Abragam, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 868.

(77) On peut aussi mais seulement lorsque Ar' = Ar'' supposer qu'il y a élimination de l'OH secondaire suivie d'une migration préférentielle du radical Ar. Voir d'autre part le mémoire introductif n° 2 pour la possibilité d'une formation d'ailleurs peu probable d'aldéhyde, subissant la transposition aldéhydocétonique de Daniloff.

Dans le groupe des glycols (ArAr')COH.CHOH.Ar'' il a été préparé un certain nombre de représentants :

(I) $(Ph)^2$COH.CHOH.Ph (78) (II) $(An)^2$COH.CHOH.An (79)
(III) $(Ph)^2$COH.CHOH.An (80) (IV) $(An)^2$COH.CHOH.Ph (80)
(V) (PhAn)COH.CHOH.Ph (80) (VI) (PhAn)COH.CHOH.An (80)
(VII) (PhTol)COH.CHOH.Ph (82) (VIII) (PhNapht.)COH.CHOH.Ph (81)

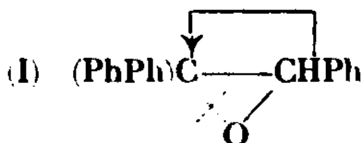
Si nous exceptons le triphénylglycol (I) qui suivant le réactif employé fournit, soit un mélange d'aldéhyde et de dibenzylacétophénone en proportions variables, soit seulement de la dibenzylacétophénone, les autres triarylglycols peuvent être divisés en trois groupes :

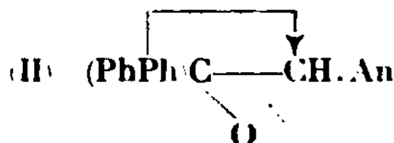
1° Glycols ayant un C^6H^5 voisin de l'oxhydryle secondaire (IV, V, VIII). Ces glycols fournissent tous une cétone non transposée (ArAr')CH.CO.Ar'', probablement formée par déshydratation vinylique ;

2° Glycols ayant un anisyle voisin de l'oxhydryle secondaire (II, III et VI). Tous ces glycols fournissent un aldéhyde par migration privilégiée du radical anisyle, celui-ci émigrant exclusivement de préférence à l'hydrogène;

3° Glycol VII. Ce glycol donne lieu à la formation d'une cétone transposée résultant d'une déshydratation suivant le type semipinacolique, avec migration du *radical phényle qui l'emporte ainsi sur le tolyle.* C'est là une exception unique dans la déshydratation des glycols (p. 1693).

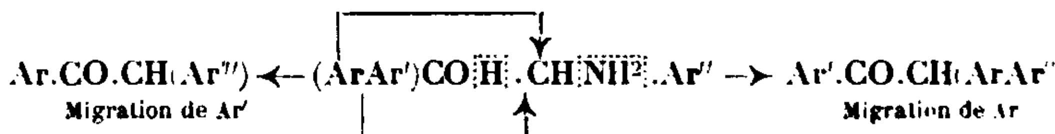
b) *Oxydes d'éthylène.* — On n'a étudié jusqu'ici dans ce groupe que les deux représentants suivants dont l'isomérisation s'effectue comme il est indiqué ci-dessous (83) :





Tandis que le second de ces oxydes (II) est sans intérêt au point de vue des aptitudes migratrices, puisque le radical migrateur est l'un ou l'autre des deux phényles identiques, l'oxyde de triphényléthylène (I) en se transformant en triphényléthanone montre que *les aptitudes migratrices de H l'emportent ici sur celles du phényle.*

c) *Aminoalcools* (ArAr')COH.CH(NH^2).Ar''. — La désamination de ces aminoalcools a lieu théoriquement suivant le schéma :



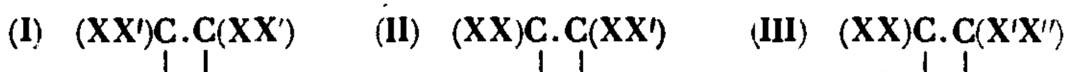
Elle n'offre donc d'intérêt que si Ar est différent de Ar'.

(78) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25, p. 179. — Daniloff, *Journ. Soc. phys. Chim. Rus.*, 1917, t. 49, p. 282.
(79) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. 25.
(80) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull., Soc. Chim*, 1921, t. 29, p. 445.
(81) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R*, 1924, t. 178, p. 1619.
(82) Mc Kenzie et Mills *D ch. G.*, 1930, t. 63, p. 904.
(83) Lagrave, *Ann. Chim. Phys.* 1927, t. 8, p. 361.

L'étude effectuée par Mc Kenzie de deux aminoalcools dans lesquels $Ar=Ar''=C^6H^5$ tandis que Ar' est tantôt un *p*-tolyle (84) tantôt un α-naphtyle (85) a montré que, dans de très fortes proportions, *le radical phényle émigre de préférence aux radicaux p-tolyle et α-naphtyle* ce qui, pour ce dernier radical, est contraire aux résultats obtenus par Luce (86) dans la désamination du $(NH^2)CH^2.COH(C^6H^5)(C^{10}H^7)$, lequel ne diffère d'un des aminoalcools ci-dessus que par son carbone aminé non substitué. Ces divergences de comportement des aminoalcools di- et trisubstitués peuvent être rapprochées de celles que nous avons signalées antérieurement; nous y reviendrons dans les conclusions et la discussion finale qu'on trouvera à la fin de ce mémoire.

Troisième groupe. — Dérivés tétrasubstitués.

L'étude des dérivés tétrasubstitués peut très avantageusement permettre la comparaison des aptitudes migratrices de divers radicaux, notamment lorsqu'on recourt aux dérivés construits sur les types suivants :


(I) (XX')C.C(XX') (II) (XX)C.C(XX') (III) (XX)C.C(X'X'')

Dans le type I la comparaison est possible dans tous les cas, alors que dans les types II et III elle n'est possible que lorsque c'est le carbone possédant deux radicaux différents (celui de droite) qui est le siège du phénomène migrateur. Comme nous l'avons vu dans le troisième mémoire introductif, et, sauf pour les aminoalcools, cette éventualité dépend principalement des capacités affinitaires des radicaux substituants.

Parmi les quatre réactions habituellement employées pour cette étude, seule celle qui concerne la déshydratation des glycols a été utilisée et sera exposée ci-après; en effet, les iodhydrines et les amino-alcools tétrasubstitués sont peu connus; quant aux oxydes d'éthylène correspondants ils n'ont été préparés qu'en très petit nombre et, pour quelques-uns, sans que leur isomérisation intéresse les aptitudes migratrices. Aussi n'envisagerons-nous ici que les résultats obtenus dans la déshydratation des glycols tétrasubstitués ou pinacols. Nous exposerons successivement les dérivés tétraalcoylés (87), les diaryldialcoylés, les alcoyltriarylés et enfin les tétraarylés. Cet ordre est incontestablement le plus logique. Sans doute il laisse éparses les comparaisons entre mêmes radicaux, mais ces rapprochements généraux feront l'objet des conclusions placées à la fin de ce mémoire.

(84) Mc Kenzie et Mills, *loc. cit.*
(85) Mc Kenzie et Mills, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 2105; *D. ch. G.*, 1929 t. **62**, p. 1784.
(86) Luce, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 71.
(87) Le groupe des aryltrialcoylés n'a pas été envisagé, car au point de vue des aptitudes migratrices aucun représentant de ce groupe ne semble avoir été examiné.

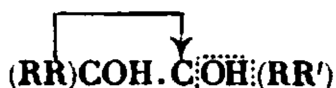
I. Glycols tétraalcoylés.





Parmi les glycols tétraalcoylés seuls ceux appartenant aux deux types (I) et (II) ci-dessus présentent de l'intérêt au point de vue de l'étude des aptitudes migratrices, puisqu'ils permettent de comparer à ce point de vue les deux radicaux R et R'.

Cette comparaison qui, avec les pinacols du type I, est toujours possible et conduit à des résultats sûrs, ne présente pas les mêmes garanties de possibilité et de sécurité avec les pinacols du type II; car, dans ce cas, non seulement il n'est pas certain que la déshydratation s'effectue dans le sens voulu c'est-à-dire par l'élimination de l'oxhydryle fixé au carbone (RR)C, mais, d'autre part, les résultats obtenus ne sont pas toujours absolument sûrs puisque pour l'une des deux cétones possibles, à savoir pour (RRR')C.CO.R, on ne peut pas décider si sa formation résulte d'un des deux processus suivants :





Ces causes d'incertitude ont déjà été exposées dans notre troisième mémoire introductif (p. 1648); elles n'excluent d'ailleurs pas la possibilité de certaines conclusions; aussi étudierons-nous ces glycols après avoir examiné ceux du type I.

1° *Pinacols* (RR')COH.COH(RR'). — L'étude de la déshydratation de ces pinacols, dont la préparation par réduction des cétones R.CO.R' est si facile, a été entreprise par différents auteurs qui ont surtout examiné soit les glycols dans lesquels R est un méthyle alors que R est un éthyle (88), un propyle (89), un isopropyle (90), un butyle tertiaire (91), soit même un glycol dans lequel R est un éthyle et R' un *n*-propyle (92).

Malheureusement dans la plupart des cas, le produit de déshydratation de ces divers glycols n'est pas de nature cétonique, ou encore, lorsqu'il l'est, sa structure n'a pas été établie. C'est seulement pour le pinacol dans lequel R=CH^3 et R'=C^2H^5 c'est-à-dire pour le *diméthyldiéthylglycol symétrique* qu'une étude approfondie effectuée par Nyberg (*loc. cit.*) a permis de montrer qu'à côté de la réaction principale avec migration de l'éthyle, définitivement établie par Braun et Kittel (93) et confirmée en 1913 par Meerwein (94), il se produit une réaction accessoire (1/20 environ de la principale) comportant la migration du méthyle. On peut donc conclure que *les aptitudes migratrices de l'éthyle l'emportent sur celles du méthyle*

(88) Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1960.
(89) Szymanski, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 1532.
(90) Beaume, *J. Soc. phys. chim. Russe*, 1903, t. **35**, p. 197.
(91) Couturier, *Ann. Chim. Phys.*, 1892 (6), t. **26**, p. 497.
(92) Goldberger et Tandler, *Monatsh.*, 1885, t. **26**, p. 1474.
(93) Braun et Kittel, *Monatsh.*, t. **27**, p. 803.
(94) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 258.

presque exclusivement (20 pour l'éthyle et 1 pour le méthyle).

2° *Pinacols* (RR)COH.COH(RR'). — Parmi les glycols de ce type les plus étudiés sont ceux dans lesquels R est un méthyle tandis que R' est un radical acyclique quelconque; nous en devons la connaissance, pour quelques représentants isolés, à Richard et à Meerwein, et pour toute une série régulière d'homologues dans lesquels R' varie de C^2 à C^5, à Locquin (95) et à ses collaborateurs. Nous avons déjà exposé longuement dans notre 3e mémoire introductif (p. 1647) les discussions auxquelles les résultats obtenus par ces auteurs sont susceptibles de donner lieu. Nous rappellerons seulement que la déshydratation de ces pinacols s'effectue principalement et le plus souvent d'une manière exclusive d'après le schéma (I) ci-après, avec migration du radical R; c'est seulement dans certains cas, notamment pour R=C^3H^7 et C^4H^9 tertiaire (96), que la réaction a lieu en outre et pour une part relativement faible d'après le schéma (II) avec migration du CH^3 :



Ainsi *les aptitudes migratrices du radical méthyle sont nettement inférieures à celles des autres radicaux acycliques* et, le plus souvent, celles-ci l'emportent sur celles-là d'une manière prépondérante et même exclusive. Ces conclusions sont complètement d'accord avec celles formulées par nous antérieurement. D'autre part, comme le méthyle est un radical à forte capacité affinitaire, ces conclusions permettent également de constater que *pour les radicaux acycliques, les aptitudes migratrices varient en sens inverse des capacités affinitaires.*

II. Glycols dialcoyldiarylés.



(I) Type symétrique.

(Comparaison de Ar et de R)



(II) Type dissymétrique.

(Comparaison de R et de R')

Au point de vue de l'étude des aptitudes migratrices des divers radicaux, les glycols dialcoyldiarylés comprennent principalement deux types, l'un symétrique permettant la comparaison d'un radical cyclique à un acyclique, l'autre dissymétrique et permettant la comparaison de deux radicaux acycliques lorsque ceux-ci sont différents. Nous étudierons séparément chacun de ces deux cas.

1° *Glycols dialcoyldiarylés symétriques.* — Bien que ces pinacols s'obtiennent facilement par la réduction des cétones Ar.CO.R, leur déshydratation n'a été étudiée qu'avec les deux premiers termes c'est-à-dire ceux dans lesquels Ar=C^6H^5 tandis que R=CH^3 (97) et

(95) Locquin et Sung, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 753. — Locquin et Leers *Ibid.*, 1926, t. **39**, p. 433, 655. — Leers, *Ibid.*, 1926, t. **39**, p. 651.

(96) Cette particularité, compréhensible pour C^3H^7 dont la capacité affinitaire est voisine de celle de CH^3, l'est moins pour C^4H^9 tert.

(97) Thörner et Zincke, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 1989; 1880, t. **13**, p. 641

C^2H^5 (98). Seul le premier de ces pinacols ($R=CH^3$) fournit par sa déshydratation une cétone $CH^3(C^6H^5)^2C.CO.CH^3$ par migration du *phényle qui dans ce cas l'emporte d'une manière exclusive sur le méthyle*.

2° *Glycols dialcoyldiarylés dissymétriques.* — Dans ce groupe, deux glycols ont été étudiés au point de vue de leur déshydratation par les agents acides, le diphénylméthyléthylglycol $(C^6H^5)^2COH.COH(CH^3)(C^2H^5)$ que SO^4H^2 concentré transforme en $(C^6H^5)^2(C^2H^5)C.CO.CH^3$ par migration exclusive de l'éthyle (99) et le diphénylméthylbenzylglycol $(C^6H^5)^2COH.COH(CH^3)(C^7H^7)$ que le même réactif transforme en $(C^6H^5)^2(C^7H^7)C.CO.CH^3$ par migration exclusive du benzyle (100).

Ces deux exemples montrent que *pour les radicaux éthyle et benzyle* dont la capacité affinitaire est faible, *les aptitudes migratrices l'emportent d'une manière exclusive sur le méthyle* dont la capacité affinitaire est plus forte. Les aptitudes migratrices des radicaux acycliques paraissent donc inverses des capacités affinitaires.

III. Glycols alcoyltriarylés.


(ArAr')COH.COH(Ar''R)

La déshydratation de ces pinacols ayant lieu le plus souvent (101) par élimination de l'oxhydryle situé du côté des deux aryles (celui de gauche dans la formule ci-dessus), la migration concerne l'un des deux radicaux Ar'' et R, et permet donc de les comparer au point de vue de leurs aptitudes migratrices. On conçoit que le cas le plus simple consiste à prendre $Ar=Ar'=Ar''=C^6H^5$. Deux pinacols répondant à cette condition ont été étudiés au point de vue de leur déshydratation, l'un dans lequel $R=CH^3$ (102) et l'autre dans lequel R est un benzyle (103). Dans les deux cas, il y a migration préférentielle et exclusive du phényle.

Ainsi *les aptitudes migratrices des radicaux cycliques l'emportent d'une manière exclusive sur celles des radicaux acycliques, ceux-ci ayant été choisis parmi les types les plus différents*, l'un *étant un méthyle* à forte capacité affinitaire, l'autre *un benzyle* à faible capacité affinitaire.

IV. Glycols tétraarylés.


(I) (ArAr')COH.COH(ArAr') (III) (ArAr')COH.COH(Ar''Ar'')
(II) (ArAr')COH.COH(ArAr) (IV) (ArAr')COH.COH(Ar''Ar''')

Pour l'étude des aptitudes migratrices des radicaux cycliques au cours de la déshydratation des glycols tétraarylés seuls peuvent

(98) Stern, *Monatsh.*, 1905, t. **26**, p. 1559. La déshydratation de ce glycol par le chlorure d'acétyle fournit un carbure.

(99) Meerwein et Schweinheim, *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 156.

(100) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 735.

(101) Il est probable qu'avec un glycol tel que $(C^6H^5)^2COH.COH(An)(CH^3)$ dans lequel les capacités affinitaires de $An + CH^3$ sont vraisemblablement supérieures à celles de deux phényles c'est l'oxhydryle voisin de l'anisyle qui serait éliminé.

(102) Bergmann, *Ann. Chem.*, 1930, t. **479**, p. 51.

(103) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 179.

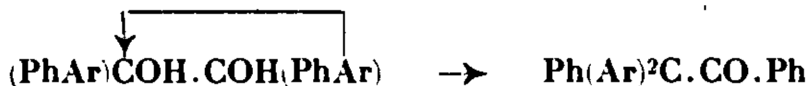
être utilisés les quatre types de glycols ci-dessus : le premier comprenant les glycols tétraarylés mixtes symétriques (ArAr')COH.COH (ArAr') dont l'obtention est facile et qui permettent, lorsque la réaction transpositrice se produit, de comparer avec sécurité Ar et Ar'; les trois autres comprenant des glycols tétraarylés mixtes dissymétriques dont le dernier, d'obtention difficile, peut permettre la comparaison soit de Ar et de Ar', soit de Ar'' et de Ar''', soit même simultanément de ces deux groupes de radicaux.

Quant aux deux autres types (II) et (III) ils ne permettent de comparer Ar et Ar' qu'avec une certaine insécurité (voir p. 1643) et à condition que l'oxhydryle fixé au carbone qui leur sert de support ne soit pas éliminé au cours de la déshydratation.

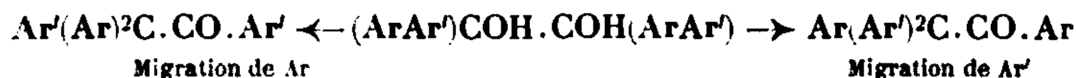
En fait, les glycols tétraarylés répondant aux trois derniers types (II), (III) et (IV) ont été peu étudiés; de plus leur préparation ainsi que l'interprétation du mécanisme de leur déshydratation comporte certaines difficultés qui font rejeter leur étude. Aussi n'examinerons-nous ci-après que les glycols du type (I) qui ont donné lieu à un nombre considérable de recherches.

Glycols tétraarylés mixtes symétriques (ArAr')COH.COH(ArAr'). La première étude faite dans cette série est due à Thörner et Zincke (104) qui dès 1878 ont montré que le *p*-tolyl-diphénylglycol symétrique est transformé par certains agents de déshydratation en di-*p*-tolylphénylacétophénone $C^6H^5(CH^3C^6H^4)^2C.CO.C^6H^5$ c'est-à-dire avec migration préférentielle du radical *p*-tolyle. Dix ans plus tard, Elbs (105) fit la même constatation pour le radical *p*-xylyle et pour l'α-naphtyle; par simple réduction de la *p*-xylylphénylcétone, et sans isoler le pinacol dont la déshydratation s'effectue au cours de la réaction réductrice, cet auteur obtint dans chaque cas une cétone transposée dont la structure fut démontrée par l'oxydation, celle-ci fournissant, dans les deux cas, exclusivement de l'acide benzoïque.

On savait donc dès cette époque que trois radicaux cycliques, le *p*-tolyle, le *p*-xylyle (1.4-diméthyl-2-phényle) et l'α-naphtyle émigrent de préférence au phényle, la réaction ayant lieu comme il suit :



Toutefois on n'avait pas encore supposé que la migration pût être mixte. L'étude de la déshydratation des benzopinacols monohalogénés notamment les pinacols (ArAr')COH.COH(ArAr') dans lesquels Ar est un phényle alors que Ar' est un phényle halogéné en para tel que C^6H^4F, C^6H^4Cl, C^6H^4Br et C^6H^4I a montré à Montagne (106) la possibilité d'une telle migration mixte des deux radicaux Ar et Ar'.



(104) Thoerner et Zincke, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 1474; 1878, t. **11**, p. 65. Acree, *Am. Chem. Journ.*, 1905, t. **33**, p. 189.

(105) Elbs, *J. prakt. Chem.*, 1887, t. **35**, **477**, p. 505.

(106) Montagne, *Rec. tr. chim. P.-B.*, 1905, t. **24**, p. 105; 1907, t. **26**, p. 269; 1910, t. **29**, p. 136, p. 150. Koopal, *Ibid*, 1915, t. **34**, p. 115.

D'après les proportions des deux cétones ainsi formées, Montagne a pu établir les aptitudes migratrices relatives de ces quatre radicaux halogénés par rapport au phényle. Tandis que le *p*-iodophényle possède les mêmes aptitudes migratrices que le phényle, le *p*-fluophényle émigre près de deux fois plus facilement (exactement 1,86), tandis que le *p*-chlorophényle (0,66) et le *p*-bromophényle (0,75) ont, par rapport au phényle pris égal à 1, des aptitudes moindres représentées par les chiffres indiqués après ces deux radicaux.

Ce n'est que près de vingt ans plus tard que la comparaison quantitative des aptitudes migratrices du phényle avec d'antres radicaux fut entreprise à savoir avec l'anisyle (107), avec le diphényle (108) et avec l'α- et le β-naphtyle (109). Dans le cas de l'anisyle et de l'α-naphtyle, la migration est exclusive ou presque exclusive (96 0/0 pour l'α-naphtyle), tandis que dans le cas dn diphényle elle est prépondérante, les aptitudes migratrices de ce radical par rapport à celles du phényle étant comme 12,5 à 1. Pendant le même temps, dans notre laboratoire, cette étude était effectuée sur trois tétraarylglycols dans lesquels, pour deux d'entre eux, on comparait le phényle aux deux radicaux 2.4-diméthoxyphényle et 3.4-diméthoxyphényle (110), alors que pour le troisième, le radical *p*-tolyle était comparé à l'anisyle (111); cette étude permit de conclure à la prédominance exclusive de l'anisyle sur le *p*-tolyle et des deux diméthoxyphényles sur le phényle.

Tout récemment un travail très étendu a été entrepris par Bailar (112) dans le laboratoire de Gomberg. Ce travail comporte d'une part la comparaison du phényle soit avec des radicaux homologues : l'ortho et le méta tolyle, le *p*-éthylphényle et le *p*-isopropyiphényle, soit avec deux radicaux isomères de l'anisyle l'o-méthoxy- et le métaméthoxyphényle; d'autre part, la comparaison du *p*-tolyle avec l'éthylphényle, le diphényle ou l'α-naphtyle; enfin la comparaison de l'α-naphtyle avec l'anisyle. Les résultats obtenus par cet auteur, en exceptant les deux radicaux ortho tolyle et orthoanisyle dont les pinacols correspondants $C^6H^5(C^7H^7)COH.COH(C^7H^7)C^6H^5$ ne se déshydratent pas avec formation de cétone, peuvent être résumés comme suit :

Aptitudes migratrices		Aptitudes migratrices	
1° par rapport au phényle	= 1	2° par rapport au *p*.tolyle	= 1
m.Tolyle............	= 0.6	*p*.Ethylphényle......	= 0.3
p.Ethylphényle.......	= 5.0	Diphényle...........	= 1
p.Isopropylphényle...	= 9.0	α.Naphtyle..........	= 1.14
m.Méthoxyphényle...	= 0.2	3° par rapport à l'α-naphtyle	= 1
		Anisyle.............	= 2

(107) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 430.
(108) Gomberg et Bachmann, *Am. Chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 250.
(109) Bachman et Shankland, *Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 306. L'α-naphtyle, déjà envisagé qualitativement par Elbs, n'a pas pu être étudié quantitativement, car la cétone formée n'est pas scindée par la potasse.
(110) Orékhoff et Max Roger, Ce *Bulletin*, 1931, p. 1754.
(111) Orékhoff et Brouty, *Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **47**, p. 621.
(112) Bailar, *Am. chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 3596.

D'autre part, en interpolant quelques-uns de ces chiffres, Bailar a pu, par le calcul, fixer très approximativement les aptitudes migratrices de quelques radicaux par rapport au phényle pris pour unité ; il a trouvé ainsi pour l'anisyle environ 40 et pour le *p*-tolyle environ 15.

Quoi qu'il en soit de ces approximations qui semblent même dépassées par les faits puisque les aptitudes migratrices de l'anisyle se montrent exclusives vis-à-vis des autres radicaux, et celles du tolyle vis-à-vis du phényle, on peut d'après l'ensemble de tous les résultats exposés plus haut classer les divers radicaux en six groupes, suivant leurs aptitudes migratrices exclusives ou prépondérantes par rapport au phényle ou aux autres radicaux arylés.

1er groupe. *Migration exclusive par rapport au phényle et au p-tolyle et migration prédominante par rapport au naphtyle :* Anisyle.

2e groupe. *Migration exclusive ou presque exclusive par rapport au phényle :* α-Naphtyle = Tolyle > *p*-Diphényle, 2.4 et 3.4-Diméthoxyphényle.

3e groupe. *Migration prédominante par rapport au phényle :* *p*-Ethylphényle, *p*-Isopropylphényle, *p*-Fluophényle.

4e groupe. *Migration sensiblement égale à celle du phényle :* *p*-Iodophényle.

5e groupe. *Aptitudes migratrices inférieures à celles du phényle :* *m*-Tolyle, *m*-Méthoxyphényle, *p*-Chloro- et *p*-Bromophényle.

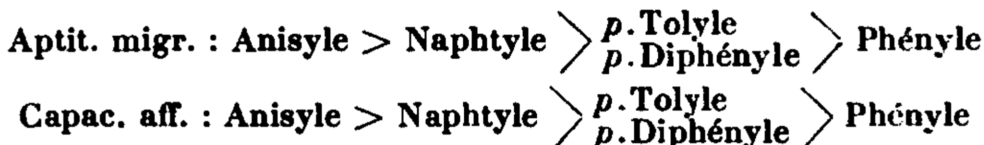
6e groupe. *Aptitudes migratrices nulles par rapport au phényle* (*migration exclusive du phényle*) *:* *o*- et *m*-Chlorophényle, *o*- et *m*-Bromophényle.

En résumé on peut conclure que les *aptitudes migratrices des radicaux phényliques substitués en para* (tolyle, éthylphényle, isopropylphényle, *p*-méthoxyphényle ou anisyle, *p*-diphényle) ainsi que celles de quelques autres radicaux comme l'α- et le β-naphtyle ou comme le 2.4-diméthoxy- et le 3.4-diméthoxyphényle sont *fortement supérieures à celles du phényle. Quant aux radicaux phényliques substitués en méta* (*m-tolyle et m-anisyle*) *ils présentent des aptitudes migratrices plus faibles que celles du phényle.* On retrouve les mêmes particularités pour les radicaux halogénés ; Koopal (113) a montré en effet que les radicaux *o*-ClC^6H^4, *m*-ClC^6H^4, *o*-Br C^6H^4 et *m*-Br C^6H^4 ont des aptitudes migratrices nulles par rapport au phényle, la migration de celui-ci étant exclusive ; par contre les radicaux correspondants substitués en para, *p*-ClC^6H^4 et *p*-BrC^6H^4, ont des aptitudes migratrices qui sont seulement légèrement plus faibles que celles de C^6H^5 (à savoir 0,66 pour le premier et 0,73 pour le second lorsqu'on fait $C^6H^5 = 1$).

Au point de vue des rapports entre les aptitudes migratrices de ces radicaux et leurs capacités affinitaires, on pourrait d'une part, d'après les chiffres rapportés par Bailar pour les aptitudes migratrices, et d'autre part, d'après les résultats mentionnés dans notre

(113) KOOPAL, *Rec. tr. chim. P.-B.*, 1915, t. **34**, p. 115.

3[e] mémoire introductif, établir les deux listes suivantes dans lesquelles les radicaux sont classés par ordre décroissant :

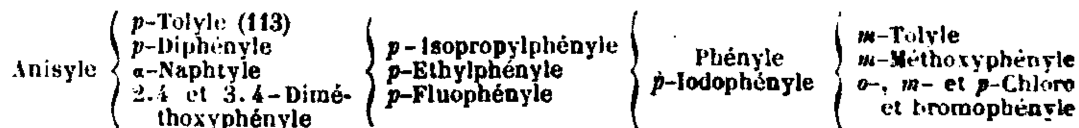


Cette comparaison limitée à un petit nombre de radicaux pour lesquels on a déterminé à la fois les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires, montre que *pour les radicaux cycliques les capacités affinitaires vont assez régulièrement de pair avec les aptitudes migratrices* ce qui distingue ces radicaux des radicaux acycliques pour lesquels ces rapports sont inversés.

V. — Conclusions.

I. Radicaux aryles comparés entre eux. — La comparaison des radicaux aryles entre eux n'est possible que dans les systèmes où les deux radicaux à comparer Ar et Ar′ sont placés sur un atome de carbone qui sera le siège du phénomène migrateur. Ces conditions sont réalisables dans les réactions de déshalogénation des iodhydrines d'α glycols di- et tétrasubstitués et de désamination des aminoalcools correspondants. Par contre dans les réactions de déshydratation des glycols et d'isomérisation de leurs oxydes, c'est seulement avec les dérivés tétraarylés (113) que cette étude peut être faite. Nous passerons d'abord en revue les résultats obtenus avec ces deux réactions qui ne concernent que les tétraarylés puis nous examinerons séparément chacune des deux autres réactions.

a) *Déshydratation des glycols tétraarylés (pinacols) et isomérisation des oxydes correspondants.* — Ces deux réactions n'ont été appliquées à la fois que dans le cas de la comparaison du *p*-tolyle et du phényle (p. 1693). Dans tous les autres cas où le phényle a été comparé aux divers radicaux aryles, c'est seulement la réaction de déshydratation des pinacols qui a été employée (p. 1694-1695). D'après les résultats obtenus dans tous ces cas, on constate qu'il y a tantôt migration exclusive de l'un des radicaux, tantôt migration simultanée des deux radicaux avec prédominance ou non de l'un d'entre eux. On peut en réunissant ces résultats établir le classement suivant :



Ce classement concorde dans ses grandes lignes avec ceux qui ont été établis en recourant à d'autres réactions ou à des types différents. Ce classement fait ressortir non seulement les diffé-

(113) Toutefois pour un glycol triarylé, la *p*-tolylhydrobenzoïne, la déshydratation par l'acide sulfurique concentré donne lieu à une transposition semipinacolique avec migration exclusive du *p*-tolyle qui l'emporte ainsi anormalement sur le phényle.

rences que présentent entre eux les divers homologues du phényle, mais encore l'influence plutôt peu favorable de certaines substitutions halogénées (Cl et Br), et surtout l'influence très nette de la position des substituants fixés sur le noyau, la position para paraissant la plus avantageuse tandis que la position méta semble être tout à fait défavorable.

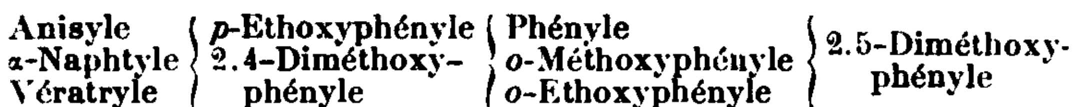
b) *Déshalogénation des iodhydrines.* — Jusqu'ici cette étude n'a été effectuée qu'avec quelques iodhydrines (ArAr')COH.CH^2I et seulement pour comparer au phényle cinq radicaux qui se classent comme suit d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes (p. 1665).



o-Méthoxyphényle	Anisyle *p*-Tolyle *p*-Diphényle	Phényle	*m*-Méthoxyphényle

c) *Désamination des aminoalcools.* — Les aminoalcools susceptibles d'être utilisés pour ces recherches appartiennent aux deux types suivants (ArAr')COH.$CH^2(NH^2)$ dans lequel la fonction aminée est fixée sur un carbone primaire et (ArAr')COH.$CH(NH^2)X$ dans lequel cette fonction est fixée sur un carbone secondaire dont la substitution X peut être constituée par un radical alcoyle R ou aryle Ar. Les dérivés appartenant à ces deux types se comportent différemment, non point quant au mécanisme de la désamination qui est identique, mais quant aux aptitudes migratrices des radicaux qui sont inversées.

α) Avec les dérivés du premier type (ArAr')COH.$CH^2.NH^2$, les neuf radicaux étudiés se classent comme il suit d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes (p. 1666) :



Anisyle α-Naphtyle Vératryle	*p*-Ethoxyphényle 2.4-Diméthoxy-phényle	Phényle *o*-Méthoxyphényle *o*-Ethoxyphényle	2.5-Diméthoxy-phényle

β) Avec les dérivés du deuxième type (ArAr')COH.$CH(NH^2)X$, dans lesquels, X peut être un radical aryle ou alcoyle, on n'a étudié jusqu'ici que ceux dans lesquels l'anisyle, le naphtyle et le *p*-tolyle sont comparés au phényle. Contrairement à ce qu'on sait pour ces deux radicaux et à ce que les résultats ci-dessus montrent pour l'anisyle, on a constaté que les aptitudes migratrices du phényle l'emportent d'une manière exclusive sur celles de l'anisyle, du naphtyle et du *p*-tolyle (p. 1686 et 1689). Nous reviendrons plus loin dans les conclusions générales (p. 1704) sur ce comportement que nous considérons comme anormal.

En résumé, si l'on excepte, d'une part, le cas de la déshydratation de la *p*-tolylhydrobenzoïne, où le phényle émigre de préférence au *p*-tolyle (p. 1688, n° VII); d'autre part, les réactions de désamination concernant les aminoalcools (ArAr')COH.$CH(NH^2)X$ dans lesquels le phényle l'emporte sur l'anisyle, le naphtyle et le *p*-tolyle, on peut conclure que les *aptitudes migratrices comparées des divers radicaux aryles présentent une constance relative et se classent dans un ordre qui est sensiblement toujours identique.*

II. RADICAUX ACYCLIQUES COMPARÉS ENTRE EUX. — La comparaison des radicauxacycliques entre eux au point de vue de leurs aptitudes migratrices a pu être réalisée sur divers dérivés trisubstitués dans trois des réactions étudiées par nous, déshalogénation des iodhydrines Ar.CHI.COH(RR') (p. 1679), isomérisation des oxydes qui en dérivent (p. 1678) et déshydratation des glycols correspondants Ar.CHOH.COH(RR') (p. 1676), à condition toutefois que dans ces oxydes et ces glycols la capacité affinitaire de Ar l'emporte sur celles des deux radicaux R et R' et fasse du RR' le siège du phénomène migrateur. Nous avons vu que d'autres glycols notamment les dérivés tétrasubstitués suivants (RR')COH.COH(RR') et Ar^2COH.COH(RR') ont également permis par leur déshydratation d'étudier les aptitudes migratrices comparées des radicaux R et R'. Nous examinerons successivement les dérivés trisubstitués ci-dessus puis les glycols tétrasubstitués (pinacols).

a) *Dérivés trisubstitués Ar.CH.C(RR')*. — Les trois réactions ci-dessus appliquées aux dérivés Ar.CH.C(RR') ont conduit à des résultats qui ont été exposés en détail dans le cours de ce mémoire et qui sont résumés ci-après dans les classements des radicaux par ordre d'aptitudes migratrices décroissantes.

1° *n-Butyle et Benzyle > Ethyle > n-Propyle = Méthyle > Isobutyle* : Déshydratation des glycols (p. 1675).

2° *Benzyle > Ethyle > Méthyle > n-Propyle* : Isomérisation des oxydes (p. 1677).

3° *Benzyle et Ethyle > Méthyle* : Déshalogénation des iodhydrines (p. 1679).

Ces résultats, quoique obtenus par des méthodes diverses, paraissent suffisamment concordants, sauf ceux qui concernent les rapports entre l'éthyle et le *n*-propyle dont nous avons vu que lorsque Ar est un anisyle, le second l'emporte sur le premier (voir p. 1797 et n° 23 du tableau de la p. 1676.)

On peut ajouter, comme nous l'avons fait aux pages précitées. que le classement de ces radicaux d'après l'ordre de leurs aptitudes migratrices décroissantes est, à quelques légères exceptions près, l'inverse de celui qui concerne leurs capacités affinitaires décroissantes ce qui permet de conclure comme nous l'avons fait (p. 1677) que les aptitudes migratrices des radicaux acycliques sont d'autant plus marquées que leurs capacités affinitaires sont plus faibles.

2° *Dérivés tétrasubstitués* (RR')C.C(RR'), (RR)C.C(RR') et (ArAr')C.C(RR'). — Avec ces dérivés, seule la réaction de déshydratation a été étudiée ; elle a conduit pour les trois types formulés ci-dessus aux résultats suivants qui concernent les aptitudes migratrices.

1° *Méthyle < Ethyle* : Déshydratation du diméthyldiéthylglycol sym. (p. 1690).

b) *Méthyle < Ethyle, Butyle, i-Amyle* (migration exclusive) : *n* C^3H^7, *tert.* C^4H^9 (migration seulement prépondérante) : Déshydratation des triméthylalcoylglycols (p. 1690 et 1691).

3° *Méthyle < Benzyle, Ethyle* : Déshydratation des diphényl-1.1-méthyl-2-alcoyl-2-glycols (p. 1692).

Ces résultats qui ne concernent que la comparaison du méthyle aux autres radicaux alcoyles confirment les précédents, car ils

montrent que sans aucune exception les aptitudes migratrices de ces radicaux sont toujours supérieures à celle du méthyle et le plus souvent d'une manière exclusive. Quant aux rapports des aptitudes migratrices et des capacités affinitaires, ils vont, ici encore, en sens inverse.

En définitive on peut conclure pour l'ensemble des *radicaux alcoyles* que ceux-ci se classent suivant un ordre relativement constant comprenant comme termes extrêmes, *d'une part, le benzyle et l'éthyle dont les aptitudes migratrices sont les plus marquées, d'autre part le méthyle et le propyle dont les aptitudes migratrices sont nettement les plus faibles.*

III. Radicaux cycliques et acycliques comparés entre eux. — La plupart des comparaisons effectuées entre ces radicaux concernent d'une part le phényle qui a été comparé aux principaux radicaux alcoyles et, d'autre part, l'anisyle qui n'a guère été comparé qu'avec le méthyle et l'éthyle. Ces comparaisons ont pu être réalisées par les quatre méthodes habituellement employées par nous. Elles ont été appliquées aux dérivés diarylalcoylés (ArR)C. C.Ar, aux triarylés et aux tétrasuhstitués. Les résultats obtenus sont rapportés dans les quatre alinéas suivants avec l'indication de la réaction envisagée et des références à ce mémoire.

1° *Phényle > Méthyle* : Déshydratation du diphényldiméthylglycol symétrique (p. 1691).

2° *Phényle ou Anisyle > Méthyle ou Ethyle* : Déshalogénation des iodhydrines (ArR)COH.CH^2I (p. 1667). Désamination des aminoalcools (ArR)COH.CH(NH^2).Ar (p. 1683).

3° *Phényle > Méthyle ou Benzyle* : Déshydratation des pinacols $(C^6H^5)^2$COH.COH(C^6H^5)R dans lesquels R = méthyle ou benzyle (p. 1692).

4° *Phényle > Méthyle ou Ethyle*; *Anisyle > Ethyle* : Déshydratation (114) des glycols (ArR)COH.CHOH.Ar (p. 1681).

En résumé, bien que ces résultats ne s'appliquent qu'à un nombre relativement restreint de radicaux, choisis il est vrai parmi les plus typiques (115), on peut conclure que dans tous les cas *les aptitudes migratrices des radicaux aryles l'emportent d'une manière exclusive sur celles des radicaux alcoyles.*

IV. Aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et des radicaux aryles et alcoyles. — Cette étude comparative repose sur l'application des quatre réactions transpositrices envisagées par nous à seize cas différents, qui ne concernent que des dérivés disubstitués ou trisubstitués symétriques ou dissymétriques. Il est évident en effet qu'avec les dérivés tétrasubstitués, il n'y a plus d'hydrogène susceptible d'émigrer. Quant aux dérivés monosubstitués tels que X.CHO|H|.CH^2|I|, on conçoit que dans leur transformation en X.CH^2.CHO par élimination de IH, l'on ne

(114) L'isomérisation des oxydes correspondants n'a été étudiée que sur un petit nombre de termes dans lesquels la rupture fait porter le phénomène migrateur snr le carbone du groupement alcool secondaire.

(115) Nous avons vu en effet dans le paragraphe précédent que le benzyle et l'éthyle possèdent les aptitudes migratrices les plus marquées, alors que c'est l'inverse pour le méthyle.

puisse pas décider si cette transformation est due à une migration ou à une isomérisation de l'oxyde capable de se former intermédiairement. Nous examinerons ci-après les seize cas étudiés en envisageant séparément ce qui concerne les radicaux aryles et alcoyles.

Avant d'entreprendre cet exposé, on peut se demander, d'après ce que nous avons constaté sur les rapports entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires des radicaux aryles et alcoyles, s'il ne serait pas possible de prévoir les rapports entre H et ces radicaux. Nous avons vu que les radicaux alcoyles comparés entre eux se classent au point de vue de leurs aptitudes migratrices dans un ordre inverse de celui de leurs capacités affinitaires et que par contre, comparés aux radicaux aryles, ils se montrent inférieurs à ceux-ci, aussi bien dans leurs aptitudes migratrices que dans leurs capacités affinitaires. Or si nous admettons comme on l'a montré dans le précédent mémoire que par sa capacité affinitaire l'hydrogène se range près des radicaux alcoyles à faible capacité affinitaire comme l'éthyle ou le benzyle, on peut prévoir que les aptitudes migratrices de l'hydrogène seront toujours inférieures à celles des radicaux aryles et que par rapport aux radicaux alcoyles, elles seront, d'une part, supérieures à celles des radicaux dont les capacités affinitaires sont les plus marquées comme le méthyle, et d'autre part, sensiblement égales à celles des radicaux à très faible capacité affinitaire comme l'éthyle et le benzyle.

Nous allons voir que ces prévisions concordent, à quelques rares exceptions près, avec les faits expérimentaux. Nous ferons toutefois remarquer que dans un certain nombre de cas, lorsque les aptitudes migratrices de H paraissent l'emporter sur celles des divers radicaux, la réaction peut également s'interpréter par un mécanisme différent comportant la formation d'un vinylique; autrement dit lorsque les aptitudes migratrices des radicaux l'emportent sur celles de H, les conclusions qu'on peut en tirer sont absolument certaines; par contre lorsque c'est l'inverse qui se produit, on ne peut conclure qu'après une discussion approfondie et le plus souvent les conclusions restent douteuses.

1° *Hydrogène et radicaux aryles.* — Parmi les dix cas envisagés, cinq sont absolument probants et montrent que les aptitudes migratrices de l'hydrogène sont inférieures à celles des radicaux aryles. Ces cinq cas concernent des dérivés trisubstitués répondant aux deux types suivants Ar.CH.C(RR') et Ar.CH.C(Ar'R). Pour le premier type, trois des réactions habituellement employées ont été mises en jeu : la déshydratation des α-glycols (p. 1674 à 1677), l'isomérisation des oxydes correspondants (p. 1678) et enfin la déshalogénation des iodhydrines Ar.CHOH.CI(RR') (p. 1679). Dans ces trois réactions qui comportent, pour chacune d'elles, cinq (pour la 2e et la 3e) à dix exemples (pour la première), les conclusions sont rigoureusement constantes : les *aptitudes migratrices des radicaux aryles l'emportent d'une manière exclusive sur celles de l'hydrogène.* Il en est de même pour les dérivés du type Ar.CH.C(Ar'R) auxquels on a pu appliquer, dans un cas unique, la réaction de

déshalogénation des iodhydrines Ar.CHOH.CI(Ar'R) (p. 1683) et, dans neuf antres cas, la réaction de déshydratation des glycols Ar.CHOH.COH(Ar'R), à condition toutefois de n'envisager que l'action de l'acide sulfurique dilué à chaud (p. 1682), l'emploi de l'acide concentré à froid conduisant à des résultats comportant un double mécanisme et dont l'interprétation reste par conséquent douteuse.

Parmi les cinq autres cas qui s'appliquent aux dérivés des types Ar.CH.CH.R, Ar.CH.CH.Ar' et Ar.CH.C(ArAr'), trois sont également probants ; ils concernent l'un la déshalogénation des iodhydrines Ar.CHOH.CHI.R (p. 1670) et les deux autres la déshydratation des glycols Ar.CHOH.CHOH.Ar' (116) et Ar.CHOH.COH (Ar'A'') (p. 1687). Dans ces trois cas on observe en effet deux réactions simultanées dont l'une prouve que les *aptitudes migratrices de Ar l'emportent sur celles de H*, tandis que l'autre peut être interprétée par un double mécanisme comportant, soit une migration préférentielle de H qui l'emporte sur Ar, soit une formation de vinylique dans laquelle la migration de H est comme on le sait nécessaire. La *prédominance des aptitudes migratrices de Ar sur celles de H est donc établie, tandis que la prédominance inverse qui aurait pu s'observer simultanément reste douteuse.*

L'avant-dernier cas (neuvième cas) conduit également à des conclusions douteuses : il concerne la désamination des aminoalcools Ar.CHOH.CH(NH^2).R qui donne lieu à la formation exclusive de Ar.CO.CH^2.R (p. 1671) mais par un mécanisme indéterminé, qui peut être vinylique ou comporter une migration préférentielle de H ; aussi aucune conclusion n'est-elle permise. Seul le dixième cas qui ne comporte il est vrai qu'un exemple unique, celui de l'isomérisation de l'oxyde de triphényléthylène en diphénylacétophénone montre que les aptitudes migratrices de l'hydrogène l'emportent sur celle du phényle. Cette conclusion, qui est en contradiction formelle avec celles qui ont été tirées des huit premiers cas envisagés ci-dessus, ne semble pas être justiciable, comme dans le cas précédent (neuvième cas), d'une double interprétation. Jusqu'à présent aucune explication n'a pu être fournie concernant ce cas exceptionnel.

Quoi qu'il en soit de cette unique exception, on peut conclure que dans la plus grande majorité des cas, *les aptitudes migratrices des radicaux aryles l'emportent d'une manière exclusive sur celle de l'hydrogène.*

3° *Hydrogène et radicaux alcoyles.* — L'étude des aptitudes migratrices comparées de H et des radicaux alcoyles, telle qu'elle a été exposée dans ce mémoire, ne comporte que six cas qui s'appliquent à des dérivés di- ou trisubstitués appartenant aux types suivants Ar.CH.CH.R, (RR')CH.CH.R, (ArR')C.CH.R et (ArAr') C.CH.R. Les résultats obtenus dans la plupart de ces cas tendent à montrer que les aptitudes migratrices de H l'emportent sur celles des radicaux alcoyles ; mais il convient de reconnaître que ces cas

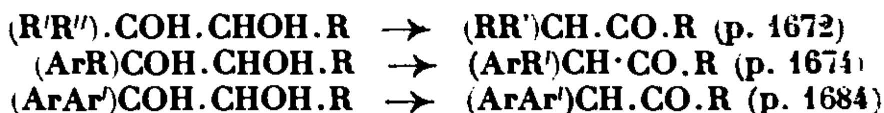
(116) Les oxydes d'éthylène correspondants se comportent de même (p. 1669).

ne sont pas très rigoureusement probants, car l'interprétation du mécanisme réactionnel reste douteux, celui-ci pouvant comporter ou non la formation d'un vinylique.

Toutefois, dans trois des cas, ceux qui concernent l'isomérisation des oxydes d'éthylène dérivant des éthyléniques suivants Ar.CH : CH.R (p. 1669), (ArR)C : CHR (p. 1674) et (ArAr')C : CHR (p. 1683), les conclusions peuvent être considérées comme définitives. Dans les deux premiers de ces cas pour chacun desquels il existe plusieurs exemples, il y a formation des cétones Ar.CH^2.CO.R et (ArR)CH.CO.R, ce qui prouve que les aptitudes migratrices de H l'emportent sur celles de R, ces radicaux R étant les suivants : méthyle, éthyle (pour les deux cas), propyle et isopropyle (seulement pour le premier cas).

Dans le troisième cas, celui des oxydes de diarylalcoyléthylène dissymétrique où l'isomérisation conduit à des résultats différents suivant la nature des radicaux, on peut constater que pour certains oxydes, les aptitudes migratrices de H l'emportent d'une manière exclusive sur le méthyle et sur le propyle, tandis que pour d'autres, il y a non seulement migration simultanée (éthyle (117), benzyle), mais parfois migration exclusive de l'hydrogène (cas du méthyle et du *n*-propyle pour Ar=Ar'=C^6H^5).

Quant aux trois autres cas qui sont rapportés ci-après et qui concernent la déshydratation de divers types de glycols, la possibilité de la formation d'un dérivé vinylique intermédiaire enlève toute sécurité aux conclusions qu'on en pourrait tirer.


(R'R'').COH.CHOH.R → (RR')CH.CO.R (p. 1672)
(ArR)COH.CHOH.R → (ArR')CH·CO.R (p. 1674)
(ArAr')COH.CHOH.R → (ArAr')CH.CO.R (p. 1684)

En définitive, si l'on excepte ces trois cas qui ne sauraient être concluants, on peut d'après les trois autres exposés plus haut, conclure que les *aptitudes migratrices de l'hydrogène sont d'une part supérieures à celles du méthyle* ; *d'autre part voisines de celles des autres radicaux tels que le benzyle ou l'éthyle*. Ces conclusions sont conformes aux prévisions que nous avions faites au début de ce chapitre sur les aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et des radicaux acycliques.

Conclusions et considérations générales. — Les divers résultats que nous venons de passer en revue nous ont permis, en ce qui concerne les aptitudes migratrices des radicaux organiques et leurs rapports avec les capacités affinitaires, de formuler diverses conclusions que nous allons maintenant résumer brièvement dans les deux paragraphes ci-après et qui seront suivies dans un troisième paragraphe de considérations générales.

§ 1. Aptitudes migratrices. — Dans les quatre réactions migratrices que nous avons étudiées et qui se rattachent aux transpositions pinacoliques et semipinacoliques ainsi qu'aux transpositions

(117) Dans le cas de l'éthyle, la migration de H est prépondérante tandis que dans le cas du benzyle les deux migrations paraissent égales.

hydrobenzoïniques et semihydrobenzoïniques, les aptitudes migratrices des radicaux organiques se montrent suffisamment constantes pour qu'on puisse, non seulement établir à ce point de vue une distinction entre radicaux aryles et alcoyles, mais encore ranger dans chacun de ces deux groupes les divers radicaux d'après leurs aptitudes migratrices croissantes et dans un ordre ne présentant que des variations généralement insignifiantes. Les conclusions auxquelles on aboutit ainsi peuvent se formuler comme ci-après.

1° *Les aptitudes migratrices des radicaux aryles l'emportent toujours et d'une manière exclusive sur celles des radicaux alcoyles ainsi que sur celles de l'hydrogène.* — Cette règle ne souffre aucune exception en ce qui concerne la prédominance des radicaux aryles sur les alcoyles. Elle en comporte une seule en ce qui concerne la prédominance des mêmes radicaux vis-à-vis de l'hydrogène (p. 1701). Nous ne croyons pas que cette unique exception, quoique formelle, puisse interdire la conclusion ci-dessus. C'est là une question qui reste en suspens mais qui, bien que non résolue, ne saurait suffire à enlever toute valeur à la notion d'aptitudes migratrices telle que nous l'avons envisagée ici. Nous examinerons d'ailleurs cette question dans les considérations générales qui terminent ce mémoire.

2° *Les radicaux aryles comparés entre eux et de même les radicaux alcoyles se rangent à quelques exceptions près* (*118*) *dans un ordre qui est très suffisamment constant*, et qui, nous le verrons plus loin, *paraît être en rapport avec les capacités affinitaires de ces radicaux.*

Cet ordre est le suivant pour les deux catégories de radicaux :

Radicaux alcoyles et aralcoyles:

n-Butyle et Benzyle >	Ethyle *i*-Amyle	*n*-Propyle Méthyle	*i*-Butyle

Radicaux aryles (118) :

p-Anisyle *p*-Tolyle *p*-Diphényle α-Naphtyle 3.4-Vératryle 2.4-Vératryle (119)	*p*-Ethoxphényle *p*-Isopropyl-phényle *p*-Ethylphényle *p*-Fluophényle.	Phényle *p*-Iodophényle *o*-Anisyle *o*-Ethoxy-phényle	*m*-Tolyle *m*-Anisyle 2.5-Vératryle *o*-, *m*- et *p*-Chloro et Bromophényle

Tandis que pour les *radicaux alcoyles* aucune règle ne peut être formulée sauf celle qui concerne les rapports de leurs aptitudes

(118) Dans chacune de ces colonnes, sauf la troisième, les radicaux ont été rangés autant que possible de haut en bas, par aptitudes migratrices décroissantes. Nous ferons remarquer que l'*o*-méthoxy-phényle quoique étudié par nous ne figure pas dans cette liste car il s'est montré inconstant, tantôt supérieur à l'anisyle (voir p. 1665, déshalogénation des iodhydrines), tantôt égal au phényle (voir p. 1666, désamination des aminoalcools). Notons également que dans quelques réactions (p. 1696 et 1697) les aptitudes migratrices du phényle l'emportent sur celles de l'anisyle, de l'α-naphtyle et du *p*-tolyle.

(119) Pour simplifier cette liste les trois diméthoxyphényles (2.4), (3.4), et (2.5) étudiés par nous ont été désignés sous le nom de vératryle bien que ce nom corresponde seulement au dérivé 3.4. De même les trois méthoxyphényles 1.2, 1,3 et 1.4 ont été appelés *o*., *m*. et *p*. anisyle.

migratrices avec les capacités affinitaires et dont nous nous occuperons ci-après à la fois pour les radicaux alcoyles et aryles. il n'en est plus de même pour les *radicaux aryles* pour lesquels on voit l'influence favorable qu'exercent d'une part les substitutions carbonées ou alcoxylées et d'autre part la position para, alors que les substitutions halogénées et d'une façon générale la position méta ont une influence défavorable. Jusqu'ici il ne semble pas que cette particularité puisse être expliquée autrement que par les rapports avec les capacités affinitaires qui seront envisagés dans le paragraphe suivant.

Le classement ci-dessus, qui a été établi en appliquant à un nombre assez important de substances les quatre réactions transpositrices étudiées par nous, ne souffre, en ce qui concerne les radicaux alcoyles, aucune exception. Par contre en ce qui concerne les radicaux aryles il présente une exception très nette au sujet des rapports du phényle avec les radicaux anisyle, α-naphtyle et *p*-tolyle, les aptitudes migratrices de ceux-ci étant généralement supérieures à celles du phényle alors qu'elles leur deviennent inférieures dans quelques réactions de désamination d'aminoalcools (p. 1686 et 1689) ou de déshydratation d'un triarylglycol (p. 1688).

Ces résultats contradictoires qui jusqu'ici ne paraissent justiciables d'aucune interprétation rationnelle nous montrent que les aptitudes migratrices ne sauraient constituer même dans des réactions analogues, une propriété intrinsèque et rigoureusement constante, mais qu'elles doivent être considérées ainsi que nous l'exposerons plus loin comme la résultante de plusieurs influences susceptibles de varier en sens contraire.

§ 2. — Rapports entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires. — Les radicaux aryles et alcoyles se montrent très différents en ce qui concerne les rapports entre leurs aptitudes migratrices et leurs capacités affinitaires. Tandis que pour les *radicaux aryles*, les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires vont souvent de pair, c'est-à-dire que ceux à plus fortes capacités affinitaires présentent des aptitudes migratrices plus marquées (120), il n'en est plus de même pour les *radicaux alcoyles*, chez lesquels les aptitudes migratrices sont d'autant plus faibles que les capacités affinitaires sont plus fortes.

Sans doute ces règles comportent quelques légères exceptions; mais dans l'ensemble, elles sont suffisamment valables et elles permettent d'envisager entre les deux groupes de radicaux des différences profondes dont la nature reste encore à élucider.

Comme nous l'avons déjà fait observer, c'est pour ce qui concerne les radicaux alcoyles que ces rapports entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires pourraient être considérés comme normaux, puisque l'on peut supposer que les aptitudes migratrices devraient être plus marquées pour un radical dont la faible capacité affinitaire permet de le considérer comme moins solidement lié.

(120) Quelques exceptions ont toutefois été signalées (p. 1685-1686).

A ce point de vue il semble nécessaire d'établir une distinction très nette entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires. Celles-ci paraissent constituer une propriété généralement assez constante des radicaux, ne variant que dans une mesure relativement restreinte en fonction des autres substituants placés sur le carbone qui est le support de ces radicaux. Au contraire les aptitudes migratrices ne constitueraient le plus souvent qu'une résultante de toute une série de facteurs parmi lesquels sans doute la capacité affinitaire intervient pour une part importante mais aussi divers autres facteurs comme ceux envisagés par Michael (121) et qui comprendraient : 1° le transfert de l'énergie chimique libre aux atomes ou aux radicaux qui doivent subir l'interchange ; 2° l'affinité de ceux-ci pour l'atome vers lequel ils émigrent; 3° l'énergie nécessaire pour séparer la partie migratrice du reste de la molécule; 4° la chaleur de formation de l'isomère obtenu ou des produits formés. Il semble donc que ce soit seulement dans des cas sensiblement identiques, non seulement au point de vue des conditions opératoires mais surtout comme type réactionnel, que les aptitudes migratrices peuvent être envisagées comme présentant entre elles les valeurs relatives que nous leur avons attribuées.

§ 3. — Considérations générales. — Les nombreux faits que nous venons d'envisager et les conclusions que nous en avons tirées nous conduisent à nous demander si d'une façon générale on peut considérer les aptitudes migratrices des radicaux organiques comme constituant une caractéristique propre de chaque radical, permettant de prévoir pour n'importe quelle réaction transpositrice quel sera, entre deux radicaux placés dans des conditions structurales identiques, celui qui émigrera de préférence. Nous pensons que répondre par l'affirmative à une telle question serait dépasser de beaucoup ce que la notion d'aptitudes migratrices nous permet d'envisager. Nous venons de voir, en effet, combien cette notion comporte de facteurs complexes ; aussi semble-t-il probable que dans des réactions très différentes de celles examinées ici, les aptitudes migratrices des divers radicaux ne présenteraient pas nécessairement et dans tous les cas, les relations assez régulières observées par nous dans cette étude. Un exemple assez net nous en est fourni par nos propres recherches sur les transpositions aldéhydocétoniques (121 *bis*) qui nous ont précisément fourni les preuves expérimentales que les migrations des radicaux peuvent (122) se montrer très irrégulères. Parfois en effet les radicaux

(121) Michael, *Am. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**. p. 787. Prévost et Kirhmann dans leur récent mémoire (ce *Bull.*, 1931, p. 1348-49) ont envisagé divers facteurs pouvant influencer à la fois les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices.

(121 *bis*) D'autres transpositions comme la transposition rétropinacolique mériteraient d'être envisagées systématiquement à ce point de vue ; jusqu'à présent on peut cependant dire que dans ces réactions, tout au moins celles qui concernent la déshydratation par la chaleur de certains alcools secondaires, les aptitudesmigratrices des radicaux aryles l'emportent sur celles des radicaux alcoylés.

(122) Orékhoff et Tiffeneau, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 68.

aryles l'emportent à ce point de vue sur les alcoyles comme le montre la migration exclusive de l'aryle dans l'isomérisation du diphénylméthylacétaldéhyde (123) et de l'*o*-anisyldiméthylacétaldéhyde (124); mais parfois aussi les radicaux alcoyles émigrent soit d'une manière exclusive par rapport aux radicaux aryles (migration de l'éthyle dans l'isomérisation du phényldiméthylacétaldéhyde (123) et du *p*-anisylméthyléthylacétaldéhyde (125), soit simultanément avec ceux-ci dans le diphényléthylacétaldéhyde (123).

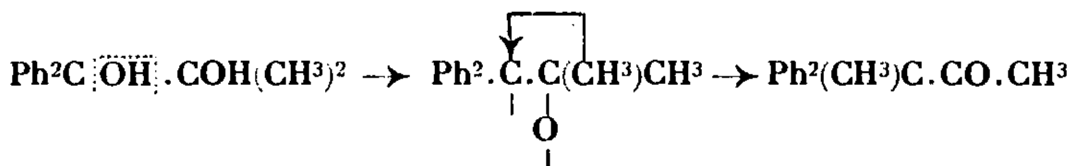
Ces divers exemples sont suffisants pour montrer que dans la transposition aldéhydocétonique la migration des radicaux s'effectue d'une manière irrégulière et sans qu'il soit possible d'établir une règle quelconque. Sans doute s'agit-il là d'une transposition de mécanisme inconnu et de nature très spéciale puisqu'elle comporte en définitive une double rupture, celle de l'hydrogène du groupe aldéhydique et celle de l'un des radicaux du carbone voisin; mais peu importe! ce qu'il convient de noter c'est que les conclusions que nous avons formulées dans ce mémoire ne sauraient évidemment valoir que pour les réactions étudiées par nous. Aussi ne croyons-nous pas qu'elles puissent être étendues sans réserves aux autres types de transposition.

Or, même pour les réactions à propos desquelles ces conclusions ont été formulées, ne peut-on pas se demander si le classement que nous avons établi reste toujours valable? N'existe-t-il pas des conditions de réaction ou de structure pour lesquelles ce classement est susceptible de se trouver plus ou moins profondément modifié? Nous en avons déjà signalé deux exemples typiques, ceux qui se rapportent, l'un à la déshydratation de la *p*-tolylhydrobenzoïne avec migration préférentielle du phényle sur le tolyle, l'autre à la désamination des aminoalcools (PhAn)COH.$CH^2(NH^2)$ et (Ph.An) COH.CH(NH)X pour lesquels, dans le premier cas, c'est An (anisyle) qui émigre exclusivement, tandis que dans le second, il y a migration exclusive de Ph (phényle). Ainsi, dans ce dernier cas, un simple changement dans la structure, à savoir la substitution d'un radical X à un H, suffit pour modifier les aptitudes migratrices relatives de certains radicaux. De quelque manière qu'on parvienne à l'expliquer, un tel exemple nous montre combien peut être fragile la notion d'aptitude migratrice si on veut la considérer dans tous les cas comme caractéristique d'un radical donné.

Les conditions réactionnelles semblent également pouvoir intervenir pour modifier les aptitudes migratrices; plusieurs exemples en ont été fournis par Mme Ramart-Lucas (125); toutefois nous pensons que le plus souvent ces modifications sont seulement apparentes, car elles concernent des transpositions effectuées il est vrai à partir de glycols parfaitement semblables aux nôtres, mais dans lesquels le phénomène migrateur a probablement lieu dans une phase secondaire n'offrant plus aucun rapport avec les transpositions pina-

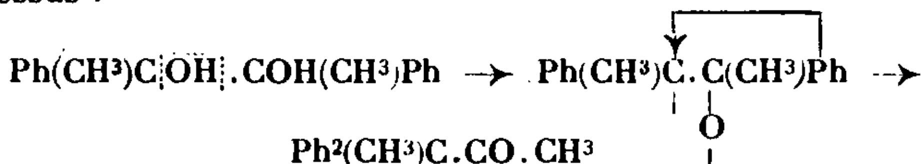
(123) Jeanne Lévy et Pernot, ce *Bulletin* 1931, p. 1728.
(124) P. Weill, ce *Bulletin*, 1931, p. 1801.
(125) Mme Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 718.

coliques et hydrobenzoïniques dont nous avons fait l'étude. Mme Ramart-Lucas a montré, en effet, que la déshydratation de certains glycols ou l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants peut conduire à des produits différents suivant la température à laquelle on a porté ces glycols ou ces oxydes. Toutefois dans quelques-uns des cas envisagés les aptitudes migratrices ne sont pas en jeu ou sont conformes à celles observées par nous. C'est ainsi que dans la transformation ci-après :



seules les capacités affinitaires plus fortes de Ph interviennent pour imposer l'élimination de l'oxhydryle de gauche.

Par contre dans le cas du glycol isomère dont la déshydratation s'effectue sans qu'interviennent les capacités affinitaires des radicaux présents, il y a migration presque exclusive (126) du phényle, ce qui est conforme aux conclusions que nous avons formulées ci-dessus :



Reste le cas du phénylméthylglycol dissym. $C^6H^5(CH^3)COH.CH^2OH$ qui, suivant la température, peut être converti en aldéhyde hydratropique ou en phényl-2-butanone-3; celle-ci provenant très vraisemblablement de l'isomérisation de l'aldéhyde initialement produit, ou mieux d'une forme intermédiaire, commune ou non(127); nous nous trouvons dès lors en présence d'une transposition aldéhydocétonique type et nous venons de voir que ce type de transposition comporte des migrations de radicaux absolument irrégulières. On ne peut donc pas dire que dans tous les exemples ci-dessus les conditions opératoires aient fait varier les aptitudes migratrices des divers radicaux. Toutefois il n'est pas impossible qu'il existe des cas où, sous l'influence de températures différentes, on puisse observer à côté des migrations secondaires signalées ci-dessus, des migrations primitives dans lesquelles les aptitudes migratrices se montreraient différentes de celles observées par nous.

On peut se demander d'autre part si l'étude du mécanisme des transpositions pinacoliques ou hydrobenzoiniques ne permettrait pas de nous renseigner sur les causes des aptitudes migratrices

(126) La cétone isomère $Ph(CH^3)^2C.CO.Ph$ ne se forme qu'en quantité très faible. Il semble donc bien établi que, d'une part, dans le cas du glycol symétrique, la migration du méthyle est insignifiante et, d'autre part, que dans le cas du glycol dissymétrique il n'y a qu'une très faible élimination de l'oxhydryle voisin des deux méthyles, si encore elle a lieu dans les conditions habituelles (chaleur et acide sulfurique).

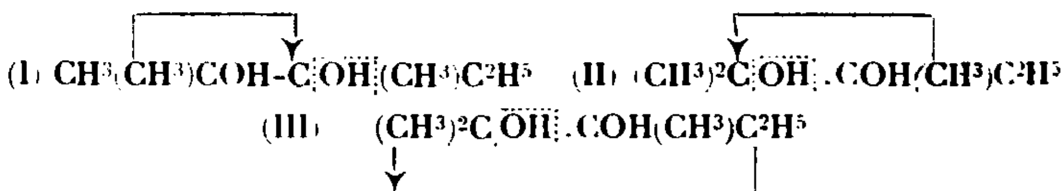
(127) *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 478.

si différentes que présentent les divers radicaux, et surtout sur les différences si tranchées que présentent les radicaux aryles et alcoyles en ce qui concerne les rapports de leurs aptitudes migratrices et de leurs capacités affinitaires. Or les diverses explications qui ont été proposées jusqu'ici par de nombreux auteurs en faisant intervenir, les uns des liaisons mono-électroniques, les autres des états d'ionisation (127), n'apportent aucune solution au problème qui se pose ici, celui des aptitudes migratrices, car ces explications ont surtout pour but soit de représenter graphiquement le déplacement des électrons, soit d'interpréter le mécanisme initial de ces réactions.

Peut-être pourrait-on cependant trouver, dans la théorie électronique une amorce d'explication. On peut, en effet, supposer comme l'avait fait autrefois M. Prévost (communication privée) que dans l'élimination de l'oxhydryle qui est probablement le phénomène initial de la déshydratation des glycols, l'OH éliminé emporte le doublet d'électrons, de sorte que le carbone sur lequel cet OH était fixé possède une charge positive lui permettant d'attirer le radical le plus électronégatif, c'est-à-dire le radical à forte capacité affinitaire.

Toutefois cette explication devient insuffisante pour ce qui concerne les radicaux alcoyles pour lesquels les aptitudes migratrices sont, au contraire, d'autant plus marquées que les capacités affinitaires sont plus faibles c'est-à-dire que les radicaux sont plus électropositifs. On pourrait, il est vrai, lorsque la capacité affinitaire est faible, admettre que celle-ci n'intervient plus et que seules restent en jeu les forces de liaison, qui comme on le sait sont plus faibles pour les radicaux acycliques d'où possibilité pour ceux-ci d'émigrer plus facilement.

Quoi qu'il en soit de ces diverses explications et bien que la question soit loin d'être résolue, nous estimons que la notion d'aptitude migratrice doit être prise en considération par les chimistes et qu'elle peut rendre d'importants services, soit pour la prévision des réactions, soit pour l'interprétation de leur mécanisme. Nous en avons vu un exemple très typique dans le cas de la déshydratation des alcoyltriméthylglycols qui peut s'effectuer par les trois mécanismes ci-dessous et pour lesquels la notion de capacité affinitaire jointe à celle d'aptitude migratrice peut permettre de faire des prévisions sur la nature du produit prépondérant et sur le mécanisme de sa formation :



(127) Robinson, *Mem. Manch. Phil. Soc.*, 1920, t. **64**, p. 1; Ingold, *Chem. Soc.*, 1923, p. 170 et 1717; 1924, p. 435 et 1319; 1925, p. 469; Shoper. *Proc. Leeds. Phil. Soc.*, 1928, t. **1**, partie VII, p. 304-306; Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 161 et 718. — Meerwein et Wortmann, *D. ch. G.*, 1920, p. 1815; Prévost et Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t **49**, p. 241.

Parmi les trois mécanismes possibles, on voit que (I) est le moins probable et le moins important à cause de la capacité affinitaire supérieure des deux méthyles. Quant aux deux autres mécanismes (II) et (III), c'est ce dernier qui paraît le plus probable étant donné que les aptitudes migratrices de l'éthyle l'emportent sur celle du méthyle. En définitive la cétone $(CH^3)^3C.CO.C^2H^5$ qui résulte du mécanisme (II) ne doit pouvoir se former qu'en très faible proportion par rapport à la cétone $C^2H^5(CH^3)^2C.CO.CH^3$. Ce sont précisément les résultats qui ont été obtenus par Nyberg et que Locquin et Leers, dans leur remarquable étude de la déshydratation des glycols $(CH^3)^2COH.COH(CH^3)R$, ont pu généraliser.

Ainsi malgré son caractère relatif, la notion d'aptitude migratrice présente une importance capitale pour l'étude des phénomènes de transpositions moléculaires et nous estimons qu'il convient d'en poursuivre l'étude, non seulement en examinant des radicaux jusqu'ici non encore envisagés, mais aussi en s'adressant à d'autres réactions rentrant ou non dans le cadre des transpositions pinacoliques ou hydrobenzoïniques.

N° 135. — Capacités affinitairea et aptitudes migratrices. V. Capacité affinitaire du radical anisyle, d'après la déshydratation des dialcoylanisylglycols et l'isomérisation par la chaleur des oxydes d'éthylène correspondants; par M. TIFFENEAU, Jeanne LÉVY et Paul WEILL.

(23.7.1931.)

La question de la capacité affinitaire du radical anisyle a déjà fait l'objet de nombreux travaux dans lesquels on a recouru à des réactions très diverses. C'est ainsi que par l'hydrolyse des oxazols (1) ou par l'étude de l'halochromie des triarylcarbinols (2) (méthodes directes), aussi bien que par la scission des cétones (3) sous l'influence de l'amidure de sodium (méthode indirecte), on a pu constater que la capacité affinitaire ou encore la force d'attache du radical anisyle est deux à sept fois supérieure à celle du radical phényle (4).

Nous-mêmes, en collaboration avec M. Orékhoff, nous avons, dès 1925, appliqué à l'étude de cette question diverses réactions de déshydratation de glycols et d'isomérisation d'oxydes d'éthylène du type Ar.CH.CH.Ar', réactions qui constituent des méthodes indirectes et nous avons pu constater que dans la déshydratation de la *p*-méthoxy-hydrobenzoïne (5) et dans l'isomérisation (6) de

(1) SKRAUP, *Ann. Chem.*, 1919, t. 419, 1-92; *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1080.

(2) SKRAUP et FREUNDLICH, *id.* 1922, t. 55, p. 1073; *Ann. Chem.*, 1923, t. 431, p. 243.

(3) SCHORIGIN, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 1627.

(4) Voir l'ensemble de ces résultats dans TIFFENEAU et ORÉKHOFF, 2e conférence SOLVAY, Structure et activité chimiques, Gauthier-Villars, 1926, p. 245-321.

(5) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1410.

(6) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *id.*, 1926, t. 39, p. 782.

l'oxyde correspondant, le départ de l'oxhydryle dans l'une, et la rupture de l'oxygène pontal dans l'autre, ont lieu du côté du radical anisyle, ce qui montre que la capacité affinitaire de ce radical est supérieure à celle du phényle.

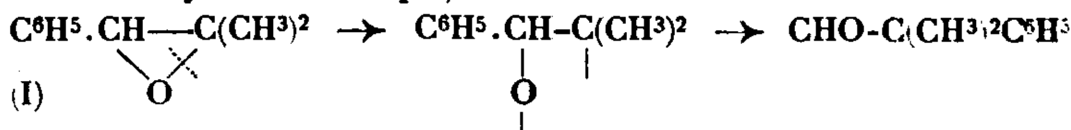
Au cours de ces dernières recherches, en recourant non seulement à des réactions analogues effectuées cette fois sur des dérivés du type Ar.CH.C.RR', mais aussi en étudiant la fixation de IOH sur les composés éthyléniques correspondants, nous avons pu comparer l'anisyle au phényle non plus directement comme dans les cas ci-dessus, mais indirectement, en les examinant l'un et l'autre par rapport aux deux radicaux acycliques R et R'.

Déjà en 1921, puis en 1924 (7), nous avions montré que dans la déshydratation du glycol C^6H^5.CHOH.COH$(CH^3)^2$ et dans l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant, il y a formation prépondérante de phényldiméthylacétaldéhyde et que, d'autre part, dans la fixation de IOH sur le diméthylstyrolène, l'iode se place au voisinage du phényle, ce qui, d'après nous, prouve que la capacité affinitaire du phényle est plus faible que celle de deux méthyles.

De son côté, M. Orékhoff (8) avait montré, depuis longtemps, que la déshydratation du phényldibenzylglycol C^6H^5.CHOH.C(OH) $(CH^2C^6H^5)^2$ s'effectue par départ de l'oxhydryle secondaire avec formation de triphényl-1.2.4-butanone-3 (transposition semipinacolique), ce qui, de la même manière, montre que la capacité affinitaire du phényle est supérieure à celle de deux benzyles. Les mêmes conclusions peuvent être déduites de l'isomérisation par la chaleur de l'oxyde correspondant ainsi que nous avons pu le montrer dans notre mémoire de 1926, cet oxyde étant dans ces conditions transformé en la même triphényl-1.2.4-butanone-3.

Ainsi nous pouvions, dès 1926, conclure que dans l'isomérisation par la simple action de la chaleur (9) des oxydes d'éthylène du type aryldialcoylé Ar.CH=CRR', la rupture de l'oxygène pontal peut se faire dans deux sens différents suivant que les deux radicaux acycliques R et R' sont à forte ou à faible capacité affinitaire.

Dans le premier cas, celui de l'oxyde de diméthylstyrolène, la rupture a lieu du côté des deux méthyles et il y a formation de phényldiméthylacétaldéhyde par migration du phényle (transposition semi-hydrobenzoïnique) :



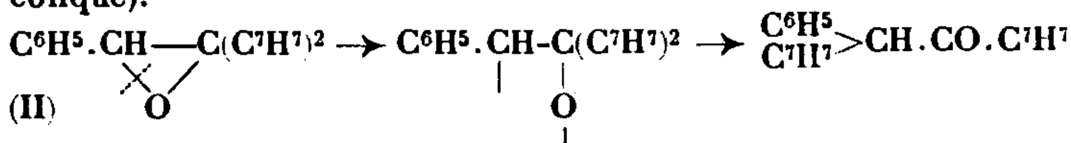
Dans le second cas, celui de l'oxyde de dibenzylstyrolène, la rup-

(7) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1921. t. **29**, p. 809. — TIFFENEAU, ORÉKHOFF et Jeanne LÉVY, *C. R.*, 1924, t. **178**, p 977.

(8) ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 113.

(9) Nous venons de voir que l'étude de la déshydratation des glycols correspondants conduisait à des conclusions analogues, mais cette déshydratation exige le plus souvent l'emploi d'un réactif spécial l'acide sulfurique concentré ; on sait qu'avec l'acide dilué la déshydratation de certains de ces glycols s'effectue au contraire avec départ de l'oxhydryle tertiaire.

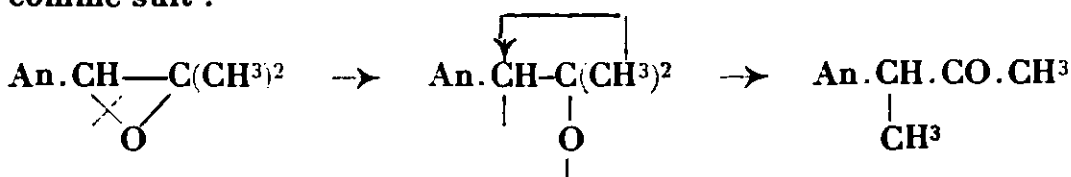
ture se produit du côté du phényle et il y a formation de triphényl-1.2.4-butanone-3 par migration du benzyle (transposition semipinacolique).



Ces résultats nous ont permis de conclure non seulement comme on l'a vu plus haut que la capacité de deux méthyles est supérieure à celle du radical phényle, mais encore que celle-ci, associée à celle de l'hydrogène, est supérieure à celle de deux benzyles (10).

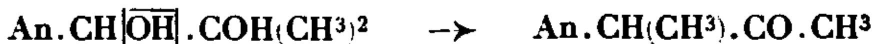
D'autre part, nous avons été ainsi conduits, toujours dans le même mémoire de 1926, à étudier également l'isomérisation par la chaleur d'un autre oxyde d'éthylène, dans lequel les radicaux R et R' étant des méthyles, le radical phényle était remplacé par un anisyle.

Toutefois pour des raisons d'analogie et par suite d'une caractérisation insuffisante du produit obtenu, nous avons attribué à celui-ci une structure aldéhydique comme dans la réaction (I), ce qui impliquait que, comme pour le phényle, la capacité affinitaire de l'anisyle est inférieure à celle de deux méthyles. Une telle conclusion ne permettait pas de constater entre l'anisyle et le phényle les différences de capacité affinitaire signalées par nous-mêmes et par de nombreux auteurs. Or une étude plus approfondie du produit ainsi obtenu nous a montré que celui-ci n'est pas un aldéhyde, mais bien une cétone (11) que nous avons caractérisée comme l'anisyl-2-butanone-3, de sorte que la réaction doit être formulée comme suit :



Ainsi la rupture de l'oxygène pontal a lieu non pas du côté des méthyles mais du côté de l'anisyle; nous sommes donc conduits à conclure que la *capacité affinitaire de l'anisyle l'emporte sur celle de deux méthyles.*

Nous avons été ainsi amenés à étudier à nouveau la déshydratation du glycol correspondant et la fixation de IOH sur le dérivé éthylénique $CH^3OC^6H^4.CH{=}C(CH^3)^2$ pour lesquels il était vraisemblable que nous avions dans le même mémoire commis une erreur analogue en ce qui concerne la constitution des produits formés. Nous avons pu ainsi constater que la première de ces réactions s'effectue comme suit :



(10) On peut également, par comparaison indirecte, en déduire que la capacité affinitaire du benzyle est inférieure à celle du méthyle.

(11) Nous avons incidemment, dès 1927, fait cette rectification (ce *Bull.*, 1927, t. 41, p. 416) ; mais c'est seulement dans le présent mémoire que nous en publions les preuves expérimentales.

Quant à la seconde qui concerne la fixation de IOH sur le dérivé éthylénique, elle s'effectue également d'une manière différente de celle publiée en 1926, ainsi que le montre la réaction ci-dessous d'élimination de IH qui conduit à l'anisyldiméthylacétaldéhyde et non à l'anisyl-2-butanone-3 :



$$An.CH : C(CH^3)^2 \xrightarrow{+IOH} An.CHO\boxed{H}.C\boxed{I}(CH^3)^2 \xrightarrow{-IH} An(CH^3)^2C.CHO$$

Après avoir ainsi résolu cette question de la valeur comparative des radicaux anisyle et phényle par rapport à deux méthyles, c'est-à-dire par rapport aux alcoyles dont la capacité affinitaire est la plus forte, il était parfaitement inutile d'essayer de comparer l'anisyle à d'autres radicaux acycliques et notamment à ceux comme le benzyle dont la capacité affinitaire est la plus faible puisque, à coup sûr, l'anisyle, comme le fait le phényle, l'emporterait sur ces deux benzyles ou même à un benzyle associé à un méthyle. Néanmoins nous avons rapporté ici les expériences que nous avions effectuées sur les séries anisyldiéthylée, anisyldipropylée et anisyldibenzylée à une époque où les problèmes de transpositions moléculaires nous préoccupaient davantage que les questions de capacités affinitaires. On trouvera ces expériences relatées dans les trois derniers paragraphes et, surtout pour le premier, avec une abondance de contrôles qui témoigne des difficultés que nous avions alors rencontrées et qui s'expliquaient par le fait que dans l'impossibilité d'obtenir l'aldéhyde anisyldibenzylacétique toute identification rigoureuse était exclue.

Par contre la méthode de comparaison indirecte employée ci-dessus pour étudier l'anisyle et le phényle par rapport à deux radicaux acycliques convenablement choisis pouvait être appliquée à d'autres radicaux arylés. C'est ainsi que nous avons pu étudier comparativement les radicaux ortho- et métaméthoxyphényles, le *p*-tolyle, le pipéronyle et même le biphényle. Chacune de ces études a fait l'objet de mémoires spéciaux qui font suite à celui-ci.

L'exposé ci-après des résultats expérimentaux concernant les faits rapportés ci-dessus a été divisé en quatre séries : anisyldiméthylée, anisyldiéthylée, anisyldipropylée et anisyldibenzylée ; chacune d'elles comprenant, sinon la totalité, du moins les plus importantes des études suivantes : constitution des iodhydrines, isomérisation des oxydes d'éthylène et déshydratation des glycols.

I. — *Série anisyldiméthylée* $CH^3OC^6H^4.CH.C(CH^3)^2$.

Cette série qui a déjà été étudiée antérieurement comporte non seulement l'étude de la déshydratation de l'anisyldiméthylglycol $CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^3)^2$ et de l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant, mais encore l'étude de la fixation de IOH sur l'anisyldiméthyléthylène. Le présent travail a eu pour simple objet la détermination de la constitution des produits antérieurement obtenus dans ces réactions et de modifier nos conclusions antérieures

en montrant que la capacité affinitaire de l'anisyle est supérieure à celle de deux méthyles et par conséquent à celle du phényle.

1° *Constitution de l'iodhydrine dérivée de l'anisyldiméthyléthylène. Action de la potasse sèche sur cette iodhydrine : formation d'anisyldiméthylacétaldéhyde $CH^3OC^6H^4.C(CH^3)^2.CHO$.*

Nous avons répété exactement les conditions opératoires de notre mémoire de 1926 (p. 779) non seulement en ce qui concerne la fixation de l'acide hypoiodeux sur l'anisyldiméthyléthylène, mais aussi pour ce qui concerne l'action de la potasse sèche sur l'iodhydrine formée. On sait qu'on obtient dans ces conditions un liquide incolore, à odeur anisée, bouillant vers 140-150° sous 20 mm., et donnant une semicarbazone fusible à 159-160°. Ce produit qui répond à la formule brute $C^{11}H^{14}O^2$ avait été considéré par nous comme l'anisyl-2-butanone-3 ; mais d'une part le fait que ce produit donne une combinaison bisulfitique et, d'autre part, la propriété qu'a son oxime de donner dans sa déshydratation par l'anhydride acétique un nitrile, nous le font considérer comme l'anisyldiméthylacétaldéhyde ; il s'ensuit que l'iodhydrine obtenue par fixation de IOH sur l'anisyldiméthyléthylène a pour formule $CH^3OC^6H^4$. $CHOH.CI(CH^3)^2$ et non la formule isomère $CH^3OC^6H^4.CHI.COH$ $(CH^3)^2$ qui lui avait été attribuée par nous en 1926.

Anisyldiméthylacétaldéhyde. — Le produit brut obtenu dans la réaction ci-dessus a été purifié par traitement au bisulfite de Na qui donne une combinaison cristalline à partir de laquelle il est possible de régénérer un produit pur bouillant à 140-145° sous 18 mm. C'est là un des rares cas d'aldéhyde trisubstitué donnant une combinaison bisulfitique.

Anisyldiméthylacétaldoxime. — Traité par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine, l'anisyldiméthylacétaldéhyde fournit une oxime qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 104-105°.

Dosage d'azote (Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0gr,16 ; subst. dosée, 0gr,04 ; ClH (n/70) ; 1cm³4. — Trouvé : N 0/0, 7,0. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^2N$: N 0/0, 7,2.

Action de l'anhydride acétique sur cette oxime : formation de nitrile anisyldiméthylacétique. — On fait bouillir au bain d'huile, pendant 4 h., 20 gr d'oxime et 100 cm³ d'anhydride acétique. On verse la solution acétique dans l'eau, on épuise à l'éther. Les éthers sont neutralisés par du carbonate de sodium et évaporés au bain-marie. Le résidu qui est constitué par le nitrile anisyldiméthylacétique distille à 165-170° sous 20 mm.

Dosage d'azote (Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0gr,244 ; subst. dosée, 0gr,061, ClH (n/70) 2cm³,28. — Trouvé : N 0/0, 7,4. — Calculé pour $C^{11}H^{13}ON$: N 0/0, 8.

2° *Isomérisation de l'oxyde d'anisyldiméthyléthylène : formation d'anisyl-2-butanone-3* $CH^3OC^6H^4.C(CH^3).CO-CH^3$.

Pour la préparation de cet oxyde et pour son isomérisation nous n'avons rien eu à changer aux conditions opératoires de notre

mémoire de 1926 (p. 777). Nous avons ainsi obtenu un produit distillant vers 260-265° à la pression ordinaire et fournissant une semicarbazone fusible à 183-184° conformément aux constantes que nous avons données dans ce mémoire. Ce produit étant identique à celui obtenu dans la déshydratation de l'anisyldiméthylglycol nous n'avons pas répété cette déshydratation et nous nous sommes bornés à montrer que contrairement à ce que nous avions annoncé en 1926, ce produit n'est pas l'anisyldiméthylacétaldéhyde. En effet nous avons vu ci-dessus que cet aldéhyde se combine au bisulfite. Or le produit d'isomérisation obtenu par nous ne fournit pas de combinaison bisulfitique et d'autre part sa semicarbazone fusible à 183-184° est nettement différente de celle de l'anisyldiméthylacétaldéhyde qui fond à 159-160°. Comme d'autre part, ce produit est également différent de l'anisylisopropylcétone $CH^3OC^6H^4.CO.CH(CH^3)^2$ déjà préparé synthétiquement (p. 778) par oxydation de l'alcool secondaire correspondant (semicarbazone fusible à 212-213°), nous pouvons conclure que le produit d'isomérisation de l'oxyde d'anisyldiméthyléthylène (et par conséquent le produit de déshydratation de l'anisyldiméthylglycol) est l'anisyl-2-butanone-3 $CH^3OC^6H^4.C(CH^3)CO.CH^3$ (12) d'où il s'ensuit que cette isomérisation de l'oxyde (et par conséquent aussi la déshydratation du glycol correspondant) comporte une rupture de l'oxygène sur le carbone voisin de l'anisyle, ce qui permet de conclure que la capacité affinitaire de l'anisyle est supérieure à celle de deux méthyles.

II. — *Série anisyldiéthylée* $CH^3OC^6H^4.\underset{|}{CH}.\underset{|}{C}(C^2H^5)^2$.

Dans cette série, nous avons étudié l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène, ainsi que la déshydratation du glycol.

Comme nous devions nous y attendre, l'oxyde s'est isomérisé par rupture du pont oxydique du côté de l'anisyle et migration du radical éthyle. Quant au glycol il s'est déshydraté, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique à 50 0/0, avec élimination de l'oxhydryle secondaire, puis migration d'un radical éthyle et formation d'anisyl-3-hexanone-4.

1. *Oxyde d'anisyldiéthyéthylène* $CH^3OC^6H^4.CH{-}C(C^2H^5)^2$ (pont O entre CH et C).

Cet oxyde a éte préparé par action de l'acide perbenzoïque sur l'anisyldiéthyléthylène et son isomérisation a été effectuée par distillation en présence de terre d'infusoires ou de ponce sulfurique.

a) *Préparation de l'oxyde d'anisyldiéthyléthylène.* — On prépare primitivement l'anisyldiéthyléthylène par déshydratation de l'anisyl-1-éthyl-2-butanol-1, cet alcool étant lui-même obtenu par action

(12) Le produit d'isomérisation décrit à la page 777, *Bull.*, t. 39, est donc l'anisyl-2-butanone-3 et non l'anisyldiméthylacétaldéhyde. Il en est de même du produit de déshydratation décrit au haut de la page 778 du même mémoire.

du bromure de magnésium anisyle (4 mol.) sur l'éthyl-3-butanal-4 (13) (1 mol.). On décompose le magnésien comme à l'ordinaire. Les huiles résiduelles, contenant à côté du carbinol le dérivé éthylénique, sont portées un quart d'heure à la température de 150° sous 760 mm. en présence de ponce sulfurique. On distille alors dans le vide, après avoir débarrassé le produit de la ponce sulfurique. On recueille ainsi l'anisyldiéthyléthylène bouillant à 131° sous 15 mm.

C'est un liquide légèrement jaunâtre, soluble dans la plupart des solvants organiques et qui, en solution dans le tétrachlorure de carbone, fixe quantitativement le brome sur sa double liaison. Son indice de réfraction est $n_D^{15} = 1,532$; sa densité à 0° ; $D_0^4 = 0,98$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1425$: CO^2, $0^{gr},4274$; H^2O, $0^{gr},1203$. — Trouvé : C 0/0, 81,79; H 0/0, 9,38. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C 0/0, 82,1 ; H 0/0, 9,47.

Oxydé à la façon habituelle, ce produit fournit une huile qui, soumise à la rectification dans le vide donne un liquide clair passant à 156-158° sous 16 mm. et constituant l'oxyde pur qui peut être distillé sous 760 mm. sans se décomposer. Indice $n_D^{15} = 1,515$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},125$; CO^2, $0^{gr},3451$; H^2O, $0^{gr},0973$. — Trouvé : C 0/0, 75,29; H 0/0, 8,65. — Calculé : C 0/0, 75,72; H 0/0, 8,73.

b) *Isomérisation de l'oxyde d'anisyldiéthyléthylène. Formation d'anisyl-3-hexanone-4.* — La simple distillation sous 760 mm. en présence de terre d'infusoires ou de ponce sulfurique isomérise totalement cet oxyde et donne un produit unique, passant à 160-162° sous 22 mm. et combinable à la semicarbazide; il a été identifié à l'anisyl-3-hexanone-4 par comparaison de sa semicarbazone avec celle de l'anisyl-3-hexanone-4 preparée synthétiquement comme il est indiqué ci-dessous.

c) *Préparation et propriétés de l'anisyl-3-hexanone-4.* — Nous avons préparé l'anisyl-3-hexanone-4 par éthylation de l'anisyl-1-butanone-2, en condensant le dérivé monosodé de l'anisyl-1-butanone-2 avec le bromure d'éthyle. A 7 gr. d'anisyl-1-butanone-2 en solution dans environ 50 cm³ d'éther anhydre, ou ajoute $1^{gr},6$ d'amidure de sodium finement pulvérisé. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. On ajoute après refroidissement $2^{gr},5$ (excès de 1/10) de bromure d'éthyle et l'on porte à l'ébullition pendant une demi-heure. On jette la solution éthérée refroidie sur de la glace pilée, et l'on épuise à l'éther. Les éthers séchés sur du sulfate de sodium anhydre sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, soumise à la rectification dans le vide, fournit 3 gr. d'anisyl-3-hexanone-4 (rendement d'environ 40 0/0) distillant à 158 à 160° sous 19 mm.

Cette cétone est un liquide huileux, jaune, d'indice $n_D^{15} = 1,523$, de densité $D_0^4 = 1,034$, se combinant en solution hydroalcoolique à la semicarbazide pour fournir une semicarbazone fusible à 138° au bain de mercure.

Dosage de la semicarbazone (Dumas). — Subst., $0^{gr},125$. Vol. N, $16^{cm^3},8$; H, 767 mm. ; T 17° ; 1 cm³ N pèse $1^{mgr},1661$. — Trouvé : N 0/0, 15,6. — Calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N^3$: N 0/0, 15,96.

(13) SOMMELET, *Ann. Phys. Chim.*, 1906, t. 9, p. 484.

2. *Anisyldiéthylglycol* $CH^3O.C^6H^4.CHOH.COH(C^2H^5)^2$.
Déshydratation de l'anisyldiéthylglycol,
formation de l'anisyl-3-hexanone-4.

Ce glycol, déjà préparé par deux d'entre nous (14) par action du bromure de magnésium éthyle sur l'anisylglycolate d'éthyle, fond à 78-79°. La déshydratation a été effectuée soit par simple distillation à la pression ordinaire, soit par chauffage avec de l'acide sulfurique à 50 0/0.

a) *Déshydratation par la chaleur.* — Une simple distillation sous 760 mm., vers 260-270° suffit pour déshydrater le glycol et fournit un produit qui, après séchage en solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre, passe à 165-167° sous 25 mm. Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide, il donne une semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 137-138° au bain d'acide et qu'on a identifiée à la semicarbazone de l'anisyl-3-hexanone-4 dont la préparation est décrite ci-dessus.

Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 0/0. — On chauffe à reflux pendant deux heures 10 gr. de glycol avec 200 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0. Après refroidissement, les eaux sont épuisées à l'éther et les éthers séchés sur sulfate de sodium anhydre. L'huile obtenue par évaporation de l'éther distille à 165-167° sous 25 mm., en fournissant 8 gr. d'un produit quantitativement combinable à la semicarbazide et d'indice $n_D^{15} = 1,524$. La semicarbazone obtenue est fusible à 137-138° après recristallisation dans l'alcool ; elle a été identifiée à celle de l'anisyl-3-hexanone-4.

III. — *Série anisyldipropylée* $CH^3OC^6H^4.CH.C(C^3H^7)^2$.

Nous avons étudié dans cette série l'isomérisation de l'oxyde d'anisyldipropyléthylène et la déshydratation du glycol correspondant.

Selon les prévisions, l'oxyde s'est isomérisé par rupture du pont oxydique du côté de l'anisyle et migration d'un des radicaux propyle avec formation de l'anisyl-4-octanone-5. Le glycol correspondant, déshydraté aussi bien par la chaleur que par l'acide sulfurique à 50 0/0, se transforme également en anisyl-4-octanone-5 par élimination de l'oxhydryle secondaire et migration d'un radical propyle.

1. *Oxyde d'anisyldipropyléthylène.*

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur l'anisyldipropyléthylène, puis isomérisé par la chaleur en présence de terre d'infusoires ou de ponce sulfurique.

a) *Préparation de l'oxyde d'anisyldipropyléthylène.* — On commence par préparer l'anisyldipropyléthylène par déshydratation de l'anisyl-1-propyl-2-pentanol-1, obtenu par action du bromure de magnésium anisyle (3 mol.) sur l'aldéhyde dipropylacétique (15) (1 mol.). Après le traitement habituel, les huiles résiduelles conte-

(14) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 33, p. 785.
(15) Sommelet, *Ann. Ch. Ph.*, 1906, *loc. cit.*

nant l'alcool et son produit de déshydratation sont portées une dizaine de minutes, sous la pression atmosphérique, à la température de 160° en présence de ponce sulfurique. On distille ensuite dans le vide après avoir transvasé pour séparer la ponce. On recueille 35 gr. d'anisyl-1-propyl-2-pentène-1 qui distille à 162-165° sous 16 mm.

C'est un liquide très légèrement teinté en jaune pâle, soluble dans les solvants usuels, de densité $D_4^0 = 0,953$, indice $n_D^{15} = 1,528$, fixant quantitativement le brome par sa double liaison.

Analyse. — Subst., 0gr,1437 ; CO^2, 0gr,4337 ; H^2O, 0gr,1284. — Trouvé : C 0/0, 82,29 ; H 0/0, 9,92. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O$: C 0/0, 82,56 ; H 0/0, 10,09.

L'oxyde d'anisyldipropyléthylène est préparé par oxydation perbenzoïque du dérivé ainsi obtenu. C'est un liquide assez fluide, jaune pâle, assez stable pour résister à la distillation rapide sous 760 mm. et passant à 162-165° sous 13 mm. Sa densité à 0° est de 0,995 et son indice $n_D^{15} = 1,1512$.

Analyse. — Subst., 0gr,1171 ; CO^2, 0gr,332 ; H^2O, 0gr,0982. — Trouvé : C 0/0, 77,33 ; H 0/0, 9,31. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O^2$: C 0/0, 76,92 ; H 0/0, 9,40.

b) *Isomérisation de l'oxyde d'anisyldipropyléthylène. Formation d'anisyl-4-octanone-5.* — La distillation à la pression atmosphérique en présence de terre d'infusoires ou de ponce sulfurique isomérise quantitativement cet oxyde en un produit unique distillant à 278-282° sous 760 mm., de densité $D_0^4 = 0,986$, d'indice $n_D^{15} = 1,514$ et donnant avec beaucoup de peine une semicarbazone, qui, recristallisée dans l'alcool, fond au bain de mercure à 90-92° et est identique à la semicarbazone de l'anisyl-4-octanone-5, préparée synthétiquement de la façon suivante.

Préparation de l'anisyl-4-octanone-5. — Nous avons préparé l'anisyl-4-octanone-5 par propylation de l'anisyl-1-butanone-2, en condensant le dérivé sodé de l'anisyl-1-butanone-2 avec le bromure de propyle dans les conditions indiquées ci-dessus pour une cétone homologue.

Cette cétone est un liquide huileux jaune, passant à 280° sous 760 mm., d'indice $n_D^{15} = 1,511$, de densité D = 0,984 se combinant péniblement en solution hydro-alcoolique à la semicarbazide, pour fournir une semicarbazone fusible à 97° au bain de mercure.

Dosage d'azote de la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,077 ; vol. N, 9cm³,8 ; H, 773 ; T = 18° ; 1 cm³ N pèse 1mgr,1705. — Trouvé : N 0/0, 14,1. — Calculé pour $C^{16}H^{25}O^2N^3$: N 0/0, 14,4.

2. *Anisyldipropylglycol* $CH^3OC^6H^4.CHOH.COH.(C^3H^7)^2$.

Ce glycol a été obtenu avec un rendement de 50 0/0 par action du bromure de magnésium propyle (4 mol.) sur l'anisylglycolate d'éthyle (1 mol.). Après la décomposition du complexe et évaporation de l'éther, le glycol brut se prend en une masse qu'on étale sur une plaque poreuse. Précipité à plusieurs reprises par l'éther de

pétrole, soit de sa solution benzénique, soit de sa solution éthérée. il est fusible à 93-94° au bloc Maquenne.

Analyse. — Subst., 0gr,112; CO^2, 0gr,2956; H^2O, 0gr,0972. — Trouvé : C 0/0 71,98; H 0/0, 9,64. — Calculé pour $C^{15}H^{24}O^3$: C 0/0, 71,43 ; H 0/0, 9,52.

Déshydratation de l'anisyldipropylglycol.
Formation d'anisyl-4-octanone-5.

La déshydratation de ce glycol a été effectuée soit par la chaleur, soit par l'acide sulfurique à 25 0/0.

a) *Déshydratation par la chaleur.* — On chauffe 2 gr. de glycol à reflux vers 280-290° pendant quelques minutes au bout desquelles la déshydratation est terminée. On distille alors sous 14 mm. ; le produit passant à 175-177° fournit avec la semicarbazide après une dizaine de jours une semicarbazone huileuse. Après dissolution dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther de pétrole, on peut réussir à séparer une semicarbazone pure, fusible à 98° au bain de mercure, et identique à celle de l'anisyl-4-octanone-5, décrite ci-dessus.

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 25 0/0.* — On chauffe pendant 2 heures 7 gr. de glycol avec 150 cm³ d'acide sulfurique à 25 0/0 Après refroidissement les eaux sont épuisées à l'éther, et les éthers neutralisés au carbonate de sodium sont séchés. L'huile obtenue par évaporation de l'éther est distillée à 125° sous 1 mm. et l'on recueille un produit d'indice $n_D^{15} = 1,509$ donnant avec difficulté une semicarbazone qui, après deux cristallisations successives dans un mélange de deux volumes d'alcool pour un d'éther de pétrole est fusible à 98° au bain de mercure. Cette semicarbazone est identifiée par comparaison directe avec celle de l'anisyl-4-octanone-5.

II. — *Série anisyldibenzylée* $CH^3OC^6H^4CH.C(CH^2C^6H^5)^2$.

Dans cette série, nous n'avons effectué comme recherche nouvelle que l'isomérisation de l'oxyde d'anisyldibenzyléthylène. Nous avons toutefois rapporté ici la déshydratation de l'anisyldibenzylglycol qui n'avait fait l'objet jusqu'ici que d'une communication préliminaire (16) et dont l'étude avait un tout autre but. Nous nous sommes d'ailleurs astreints à identifier les produits obtenus dans l'une et l'autre réaction et d'en caractériser aussi parfaitement que possible la nature cétonique. Nous avons déjà dit plus haut qu'au point de vue des capacités affinitaires, l'étude de la série anisyldibenzylée ne nous apprend rien de nouveau puisque l'anisyle s'y montre, comme il fallait s'y attendre, supérieur à deux benzyles.

I. — *Oxyde d'anisyldibenzyléthylène* $CH^3OC^6H^4.CH.C(CH^2C^6H^5)^2$ (pont O entre CH et C).

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur

(16) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.* 1926, t. **182**, p. 1112 ; *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **23**, p. 738 (renvoi n° 2).

l'anisyldibenzyléthylène et son isomérisation réalisée par chauffage à la température de l'ébullition.

a) *Préparation de l'oxyde d'anisyldibenzyléthylène.* — On prépare tout d'abord l'anisyldibenzyléthylène par déshydratation de l'alcool secondaire correspondant. Celui-ci a été obtenu en faisant tomber peu à peu dans une solution éthérée de bromure de magnésium anisyle préparée avec 24 gr. de Mg et 188 gr. de bromoanisol, 70 gr. d'aldéhyde dibenzylacétique dissous dans son volume d'éther. On décompose le complexe magnésien par la glace et l'acide sulfurique, puis on épuise à l'éther. Les éthers séchés et distillés laissent un résidu que l'on rectifie dans le vide. L'alcool secondaire distille entre 260 et 265° sous 20 mm. et constitue un produit épais qui ne cristallise pas par refroidissement. Traité par le chlorure d'acétyle, cet alcool fournit l'anisyl-1-dibenzyl-2-éthylène qui bout à 250-260° sous 40 mm.

Ce produit est oxydé de la façon suivante. A 12 gr. du dérivé éthylénique ci-dessus, maintenu refroidi, on ajoute peu à peu 100 cm³ d'une solution chloroformiqne d'acide perbenzoïque pouvant mettre en liberté 0gr,7 d'oxygène (c'est à-dire un léger excès par rapport à l'oxygène théoriquement nécessaire). La réaction s'effectue assez rapidement. Quand elle est terminée, on neutralise la solution chloroformique par de la soude à 10 0/0, on la sèche sur du sulfate de Na anhydre et on évapore. Le résidu ne cristallisant pas, on le soumet directement à l'isomérisation.

b) *Isomérisation de l'oxyde : formation d'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3.* — L'oxyde est porté sous pression réduite à sa température d'ébullition. Le distillat se prend rapidement en masse. Par cristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient des aiguilles fusibles à 75° qui sont constituées par l'*anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3.*

Analyse. — Subst., 0gr,105; CO^2, 0gr,325; H^2O, 0gr,0568. — Trouvé : C 0/0, 84,3; H 0/0, 6. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O^2$: C 0/0, 83,7 ; H 0/0, 6.65.

c) *Propriétés de l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3.* — L'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3 est très stable non seulement vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré à froid, mais aussi vis-à-vis de la potasse alcoolique ; nous avons pu chauffer au tube scellé à 150° 3 gr. de cette cétone avec 10 cm³ de potasse alcoolique au tiers sans l'altérer. Cette cétone n'est donc pas l'aldéhyde isomère qui aurait subi, dans le premier cas, la transposition aldéhydocétonique de Daniloff et dans le second cas une scission alcaline.

Comme toutes les cétones possédant un CH^2 au voisinage du carbonyle cétonique, l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3 fournit un dérivé isonitrosé décrit ci-dessous. D'autre part, elle fournit également une semicarbazone fusible à 138-139° et une oxime fusible à 95° ; cette dernière qui est décrite ci-après ne se transforme pas en nitrile par l'anhydride acétique.

d) *Oxime de l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3.* — Une solution alcoolique de 2 gr. de cétone est additionnée d'une solution aqueuse contenant 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2 gr. d'acétate de Na ; on ajoute de l'alcool pour rendre la solution homogène. Après quelques heures il se forme une cristallisation abondante.

On essore et on fait recristalliser dans l'alcool. Aiguilles incolores fusibles à 95°.

Analyse (Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0gr,115; subst. dosée, 0gr,0262; ClH *n*/70 0cm³,52; N 0/0, 3,9. — Calculé pour $C^{23}H^{23}O^{2}N$: N 0/0, 4,06.

Cette oxime a été chauffée plusieurs heures à 130° avec un excès d'ahydride acétique. Après décomposition par l'eau on obtient une huile qui laissse peu à peu déposer des cristaux qu'on isole et qui fondent à 61-62°; ils constituent le dérivé *acétylé de l'oxime* comme le montre l'analyse ci-après. Il ne s'est pas formé de nitrile.

Analyse(Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0gr,0915; subst. dosée, 0gr,00915; poids d'azote 0gr,35. — Trouvé : N 0/0, 3,82. — Calculé pour $C^{25}H^{25}O^{3}N$: N 0/0, 3,77.

Ce dérivé acétylé traité par la potasse alcoolique régénère l'oxime initiale. D'autre part soumis à la distillation il se transforme en un produit azoté fusible à 134-135° qui se dissout dans l'éther chargé d'acide chlorhydrique mais précipite à nouveau lorsqu'on ajoute de l'eau. Nous n'en avons pas déterminé la constitution mais nous pensons qu'il s'agit de l'amide provenant de la réaction de Beckmann.

e) *Dérivé isonitrosé.* — On dissout 5 gr. de produit cétonique fusible à 78° dans 50 cm³ d'alcool absolu, refroidi dans une solution d'eau glacée puis on ajoute 12 gr. de nitrite d'amyle et une solution d'éthylate de sodium préparée avec 6 gr. de sodium dissous dans l'alcool. On abandonne le tout pendant une nuit, puis on verse la solution dans 40 cm³ d'eau. On épuise à l'éther. Les éthers sont neutralisés, séchés et distillés. Ils laissent un résidu qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 153-154°.

f) *Action de l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3 sur le chlorure de magnésium benzyle.* — On ajoute 6gr,2 d'anisyl-1-diphényl-1.4-butanone-3 à une solution éthérée de chlorure de magnésium benzyle préparée avec 0gr,7 de magnésium et 3gr,3 de chlorure de benzyle (1 mol. 1/2). On chauffe au bain-marie pendant 1 heure 1/2. On décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. On entraîne à la vapeur d'eau. La partie non entraînée est épuisée à l'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu est dissous dans l'alcool d'où se déposent des cristaux; ceux-ci, essorés et séchés, fondent à 105-106°; ils constituent sans doute l'anisyltribenzyléthanol.

2. *Dibenzylacétylanisol* $(C^6H^5CH^2)^2CH.CO.C^6H^4OCH^3$.

Cette cétone a été préparée en vue d'une comparaison avec l'anisyldiphénylbutanone obtenue dans l'isomérisation de l'oxyde d'anisyldibenzyléthylène. Nous l'avons obtenue par benzylation directe de l'acétylanisol $CH^3.CO.C^6H^4OCH^3$. On chauffe au bain d'huile à 170°, pendant 6 heures, 15 gr. d'acétylanisol, 30 gr. de chlorure de benzyle et 20 gr. de potasse. Le produit est ensuite entraîné à la vapeur d'eau. On épuise à l'éther, on sèche, puis on distille. Le résidu se prend en masse; on le purifie par cristallisation dans l'alcool : il fond à 93-95° et fournit une semicarbazone fusible à 179-180°; il est donc très différent du produit de déshydratation de l'anisyldibenzylglycol.

2. *Anisyldibenzylglycol* $CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^2C^6H^5)^2$.

Ce glycol déjà décrit par nous a été obtenu par action du bromure de magnésium benzyle sur l'éther anisylglycolique. Déshydraté par la chaleur ainsi que par l'acide sulfurique concentré à froid ou dilué à chaud, il fournit l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-2.

a) *Préparation.* — A une solution éthérée préparée avec 19gr,2 de magnésium et 91gr,6 de chlorure de benzyle (4 mol.), on ajoute peu à peu 24 gr. d'anisylglycolate d'éthyle (1 mol.) dissous dans son volume d'éther. On chauffe la solution au bain-marie pendant une heure et demie. On décompose le complexe formé à la façon habituelle par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers d'épuisement sont séchés puis évaporés; le résidu est dissous dans l'alcool bouillant ; il se dépose par refroidissement de fines aiguilles fusibles après purification à 109-110° et qui constituent l'anisyldibenzylglycol.

Analyse. — Subst., 0gr,127; CO^2, 0gr,370; H^2O, 0gr,08. — Trouvé : C 0/0, 78,6; H 0/0, 6,9. — Calculé pour $C^{23}H^{24}O^3$: C 0/0, 79,2 ; H 0/0. 6,89.

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 0/0.* — 30 gr. du glycol ci-dessus décrit sont chauffés à reflux avec 150 gr. d'acide à 50 0/0. Après 1/2 heure d'ébullition on laisse refroidir et il se forme un abondant produit cristallisé. On l'isole par épuisement à l'éther et on le purifie par cristallisation dans l'alcool à 90° ; les aiguilles obtenues, fusibles à 74-75° sont identifiées à l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone préparée par isomérisation de l'oxyde d'anisyldibenzyléthylène et décrite plus haut (Oxime F. 94-95°. Semicarbazone F. 138-139°).

On obtient la même cétone en faisant tomber l'anisyldibenzylglycol dans de l'acide sulfurique concentré maintenu à 0°; après un contact de quelques minutes, on ajoute de l'eau glacée. L'épuisement à l'éther et l'évaporation du solvant fournissent un produit qui recristallisé dans l'alcool froid fond à 74-75°.

c) *Déshydratation par la chaleur.* — On chauffe rapidement 5 gr. de glycol jusqu'à sa température d'ébullition. Il y a perte d'eau et il passe à la distillation un produit huileux qui par refroidissement se prend en masse; après recristallisation dans l'alcool, ce produit fond à 74-75° et se montre identique à l'anisyl-2-diphényl-1.4-butanone-3 obtenue ci-dessus.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris).

N° 136. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. VI. Capacites affinitaires des radicaux ortho- et métaméthoxyphényle comparées à celles de deux radicaux méthyle; par Jeanne LEVY et M. R. PERNOT.

(23.7.1931.)

La capacité affinitaire des radicaux ortho- et métaméthoxyphényle, c'est-à-dire des deux radicaux isomères de l'anisyle, a été jusqu'ici très peu étudiée. C'est seulement en recourant à la méthode

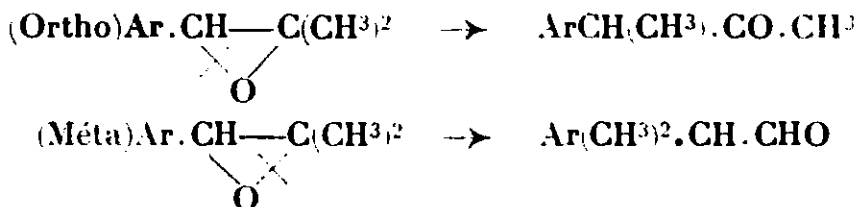
de l'halochromie des triarylcarbinols que Baeyer et Villiger sont parvenus à comparer ces divers radicaux qu'ils ont classés comme suit: para (anisyle) > ortho > méta, d'après l'ordre de grandeur des taux de basicité (6.3 > 1.97 > 1.2) que ces auteurs ont constatés pour les triarylcarbinols dans lesquels un de ces radicaux a été substitué à un radical phényle du triphénylcarbinol, la valeur du phényle étant faite égale à l'unité.

Ces influences différentes des positions ortho, méta et para se retrouvent dans d'autres séries et en recourant à d'autres méthodes; elles sont régulièrement défavorables pour la position méta, alors que les positions ortho et para sont toujours nettement favorables, le radical para l'emportant parfois sur l'ortho et vice versa, suivant la nature du radical substituant. C'est ainsi que pour ce qui concerne les radicaux tolyles, l'ortho l'emporte sur le para, aussi bien par la méthode de réduction des hydrazines que par l'hydrolyse des chlorures de benzyle, tandis que d'après les chiffres ci-dessus c'est l'inverse pour les dérivés méthoxylés.

Nous nous sommes proposé d'appliquer à l'étude des radicaux ortho- et méta- méthoxyphényle, la méthode de comparaison indirecte employée par M. Tiffeneau et l'un de nous pour l'anisyle, méthode qui consiste à examiner le comportement de diverses réactions effectuées sur quelques dérivés du type Ar.CH.C(CH^3)^2 lorsque Ar est remplacé successivement soit par chacun des divers radicaux étudiés, soit par les radicaux types auxquels on les compare (phényle, anisyle).

Nous avons recouru à cet effet aux trois réactions exposées dans les mémoires précédents à savoir la déshydratation des glycols Ar.CHOH.COH(CH^3)^2, l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants, et la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques Ar.CH: C(CH^3)^2.

Dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène par chauffage avec de la terre d'infusoires, nous avons constaté que la rupture de l'oxygène pontal se fait du côté du radical Ar lorsque celui-ci est un orthométhoxyphényle, et du côté opposé lorsque Ar est un métaméthoxyphényle :



On peut en conclure que la capacité affinitaire du radical ortho est supérieure à celle du méta. Ce dernier se rapproche donc du phényle, tandis que l'ortho se rapproche de l'anisyle (para).

Dans la deuxième réaction, fixation de l'acide hypoiodeux sur les dérivés éthyléniques, la réaction se produit, comme pour l'isomérisation des oxydes d'éthylène, suivant deux modalités différentes pour le dérivé ortho et pour le méta. Ainsi pour Ar=orthométhoxyphényle il se fait exclusivement l'iodhydrine (I), ce qui prouve que la capacité affinitaire de l'orthométhoxyphényle es

comme celle de l'anisyle, supérieure à celle de deux méthyles. Par contre pour Ar = métaméthoxyphényle, on a obtenu les deux iodhydrines :


(I) Ar.CHI.C(OH)$(CH^3)^2$


(II) Ar.CHOH.CI$(CH^3)^2$

ce qui prouve que le radical métaméthoxyphényle a une capacité affinitaire voisine de celle de deux méthyles et, par conséquent, inférieure à celle des radicaux ortho et para; elle est d'autre part un peu supérieure à celle du radical phényle puisque, comme nous l'avons montré antérieurement (1), lorsque Ar est un C^6H^5, on obtient exclusivement l'iodhydrine (II). Nous pouvons donc conclure que la capacité affinitaire du radical métaméthoxyphényle est inférieure à celle des radicaux correspondants ortho et para, et qu'elle se rapproche de celle du phényle, tout en lui étant légèrement supérieure.

La troisième réaction qui concerne la déshydratation des glycols, bien qu'effectuée suivant deux modalités opératoires différentes (acide sulfurique concentré à froid et acide dilué à chaud), n'a pas permis, comme les réactions précédentes, de révéler de différences entre les deux radicaux ortho et méta.

Avec l'acide sulfurique dilué à chaud, la déshydratation des glycols Ar.CHOH.COH$(CH^3)^2$ dans lesquels Ar est le radical ortho ou méta méthoxyphényle, a lieu, comme lorsque Ar est un phényle, avec élimination de l'oxhydryle tertiaire et formation d'aldéhyde Ar$(CH^3)^2$C.CHO. Ces deux radicaux se rapprochent donc ici du phényle, alors qu'ils se montrent comme on le sait nettement inférieurs à l'anisyle, puisque dans la déshydratation de l'anisyldiméthylglycol c'est l'oxhydryle secondaire qui est éliminé comme le prouve la formation d'anisyl-2-butanone-3 par transposition semipinacolique.

Avec l'acide sulfurique concentré et à froid, tous les glycols Ar.CHOH.C(OH)$(CH^3)^2$, aussi bien les deux glycols qui sont spécialement étudiés ici (Ar=ortho ou métaméthoxyphényle) que ceux déjà étudiés antérieurement (Ar=phényle ou anisyle), se comportent d'une manière identique avec formation des cétones Ar(CH^3)CH.CO.CH^3 résultant, comme nous l'avons établi dans notre 2e mémoire introductif, d'une transposition semipinacolique.

Ainsi l'emploi de l'acide sulfurique concentré ne semble pas permettre de déceler de différences entre les divers radicaux Ar, lors de la déshydratation des glycols Ar.CHOH.COH$(CH^3)^2$. Quant à l'acide dilué, nous avons vu plus haut que c'est seulement pour des radicaux à forte capacité affinitaire comme l'anisyle que des différences avec les autres radicaux aryliques peuvent être révélées. Aussi peut-on supposer que les différences constatées entre les radicaux ortho- et métaméthoxyphényle au cours des deux premières réactions examinées plus haut pourraient sans doute être observées en recourant à des concentrations d'acide sulfurique qui s'échelonneraient entre celles étudiées par nous.

Quoi qu'il en soit les conclusions que l'on peut tirer des deux premières réactions restent valables à savoir que la *capacité affi-*

nitaire de l'ortho est supérieure à celle du méta et que les divers radicaux envisagés peuvent se classer comme suit :



L'étude expérimentale sur laquelle ces conclusions sont basées comporte tout d'abord la préparation des deux dérivés ortho- et métaméthoxylés du diméthylstyrolène de formule $CH^3OC^6H^4.CH{=}C(CH^3)^2$, à partir desquels nous avons obtenu, d'une part, les iodhydrines correspondantes par action de IOH et d'autre part, les oxydes d'éthylène par oxydation perbenzoïque. Quant aux glycols répondant au même type, ils ont été obtenus par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les dérivés ortho et métaméthoxylés du phénylglycolate d'éthyle. Nous exposerons : 1° la préparation des dérivés éthyléniques ainsi que celle des alcools à partir desquels on les obtient; on y a joint les produits d'oxydation de ces alcools c'est-à-dire les cétones $Ar.CO.CH(CH^3)^2$ qui ont servi à l'identification des composés isomères obtenus dans les réactions migratrices ultérieurement étudiées (les constantes des uns et des autres ont été rassemblées, pour leur confrontation dans deux tableaux, l'un concernant la série ortho, l'autre la série méta;) 2° la préparation des deux oxydes d'éthylène correspondants et leur isomérisation; 3° la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques ci-dessus avec formation d'iodhydrines dont nous avons pu établir la constitution par l'étude des produits de leur déshalogénation argentique; 4° la préparation des glycols correspondants et l'étude de leur déshydratation.

I. — *Ortho- et métaméthoxyphényl-1-méthyl-2-propènes-1.*


$$CH^3OC^6H^4.CH{=}C(CH^3)^2$$

Ces deux dérivés éthyléniques (II et V) ont été préparés par déshydratation des alcools secondaires correspondants (I et IV) obtenus eux-mêmes en faisant agir un excès de bromure de magnésium isopropyle (2 mol.) sur une molécule d'ortho- ou de métaméthoxybenzaldéhyde (1). Les complexes magnésiens ainsi formés sont décomposés à la manière habituelle par la glace et l'acide acétique dilué; après extraction à l'éther et distillation dans le vide, on obtient les alcools secondaires cherchés avec des rendements d'environ 93 à 94 0/0. Dans le cas du dérivé ortho et lorsque la décomposition du complexe magnésien a été faite par l'acide sulfurique dilué, l'alcool est partiellement déshydraté, mais cette déshydratation s'effectue entre deux molécules d'alcool en donnant naissance à un dimère (III) qui distille beaucoup plus haut que l'alcool et peut en être facilement séparé.

La déshydratation des alcools ci-dessus s'effectue par simple chauffage à la pression atmosphérique en présence d'un fragment

(1) La préparation des benzaldéhydes monométhoxylés est décrite avec de nombreux détails dans la thèse de PERROT (thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1929). On trouvera de même dans ce travail la description complète des substances étudiées ici ainsi que le détail des analyses.

de ponce sulfurique; on obtient ainsi les deux dérivés éthyléniques correspondants décrits ci-après, l'ortho (II) et le méta (IV).

A. — Série ortho	Points d'ébullition. Densités. Indices de réfraction	Analyses — Trouvé	Analyses — Calculé
(I) $CH^3OC^6H^4.CHOH.CH(CH^3)^2$ *o*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propanol-1.	$Eb_{14} = 133°$ $d_{16}^{16} = 1.04$ $n_D^{16} = 1.524$	C 0/0 72.02 H 0/0 8.05	73.33 8.89
(II) $CH^3OC^6H^4CH{=}C(CH^3)^2$ *o*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1.	$Eb_{14} = 109°$ $d_0^0 = 1.01$ $n_D^{17} = 1.545$	C 0/0 81.79 H 0/0 8.61	81.48 8.64
(III) Dimère du dérivé (II), $C^{22}H^{28}O^2$.	$Eb_{14} = 212\text{-}215°$ $d_0^0 = 1.05$ $n_D^{17} = 1.536$	P. M. 304	324
B. — Série méta			
(IV) $CH^3OC^6H^4.CHOH.CH(CH^3)^2$ *m*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propanol-1.	$Eb_{12} = 130°$ $d_{18}^{18} = 1.04$ $n_D^{15} = 1.524$	C 0/0 72.94 H 0/0 8.03	73.33 8.89
(V) $CH^3OC^6H^4.CH{=}C(CH^3)^2$ *m*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1.	$Eb_{12} = 110°$ $d_{16}^{16} = 0.97$ $n_D^{17} = 1.543$	C 0/0 81.29 H 0/0 8.60	81.48 8.64

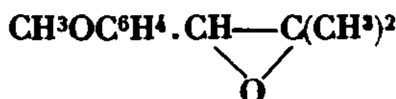
Ces deux dérivés éthyléniques, l'ortho (II) et le méta (V) ont été soumis, d'une part, à l'action de l'acide perbenzoïque qui a fourni deux oxydes d'éthylène dont on a étudié l'isomérisation, d'autre part, à l'action de l'acide hypoiodeux qui a conduit, dans un cas (méta) aux deux iodhydrines isomères possibles, dans l'autre (ortho) à une seule iodhydrine: la structure et la présence de ces iodhydrines nous ont été révélées par leur transformation par le nitrate d'argent en aldéhydes ou cétones qui résultent comme on le sait de transpositions semipinacoliques ou semihydrobenzoïniques.

Avant d'aborder cette étude nous avons tenu à rassembler dans deux tableaux les constantes des produits des diverses réactions transpositrices ci-dessus envisagées, produits que nous retrouverons également dans l'étude de la déshydratation des glycols correspondants qui fait l'objet de la quatrième partie de ce

Produits aldéhydiques ou cétoniques de formule $C^{11}H^{14}O^2$	Points d'ébullition Densités Indices de réfraction	Semicarbazones — Points de fusion	Semicarbazones — Dosages de N calculé pour $C^{11}H^{17}O^2N^3$; N 0/0 17.8; trouvé N 0/0
A. — Série ortho			
(VI) $CH^3OC^6H^4.C(CH^3)^2CHO$ *o*-méthoxyphényl-2-méthyl-2-propanal-1.	$Eb_{14} = 125\text{-}126°$ $d_0^0 = 1.05$ $n_D^{15} = 1.528$	102°	18.3
(VII) $CH^3O.C^6H^4.C(CH^3).CO.CH^3$ *o*-méthoxyphényl-2-butanone-3......	$Eb_{14} = 127\text{-}128°$ $d_0^0 = 1.05$ $n_D^{15} = 1.520$	222°	17.8
(VIII) $CH^3O.C^6H^4.CO.CH(CH^3)^2$ *o*-méthoxyphénylisopropylcétone	125-126°	118°	18.1
B. — Série méta			
(IX) $CH^3OC^6H^4.C(CH^3)^2.CHO$ métaméthoxyphényl 2-méthyl-2-propanal-1.	$Eb_{14} = 128\text{-}129°$ $d_{18}^{18} = 1.04$ $n_D^{20} = 1.523$	102°	17.9
(X) $CH^3OC^6H^4.C(CH^3).CO.CH^3$ métaméthoxyphényl-2-butanone-3......	$Eb_{18} = 135\text{-}136°$ $d_{15}^{15} = 1.00$ $n_D^{15} = 1.522$	145°	18.1
(XI) $CH^3OC^6H^4CO.CH(CH^3)^2$ métaméthoxyphénylisopropylcétone	$Eb_{14} = 130°$	112°	17.9

mémoire. Nous y avons joint les cétones (VIII et XI) qui ont été obtenues par oxydation des alcools secondaires correspondants au moyen du mélange sulfochromique dans les conditions indiquées par Stoermer et Fridereci (2).

II. — *Oxydes d'ortho- et de méta-méthoxyphényl-1-méthyl-2 propènes-1.2 et leur isomérisation par la chaleur.*



Les oxydes d'éthylène correspondant aux dérivés éthyléniques ci-dessus ont été obtenus avec des rendements de 70 à 78 0/0 en soumettant ces dérivés à l'action de l'acide perbenzoïque, suivant les indications de Prilesjaeff modifiées par Jeanne Lévy et Lagrave et en opérant au sein de l'éther car nous avons remarqué que dans le chloroforme les oxydations étaient trop rapides.

Les constantes des deux oxydes ainsi obtenus sont mentionnées ci-après en même temps que sont donnés les chiffres de leurs analyses :

	Points d'ébullition Densités Indices de réfraction	Analyses trouvé	Calculé p. $C^{11}H^{14}O^2$.
(XII). Oxyde d'*o*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1-2. Syn. Oxyde d'*o*-méthoxyphényl diméthyléthylène.	$Eb_{760} = 237\text{-}240°$ $Eb_{14} = 115°$ $d_{20}^{20} = 1.06$ $n_D^{15} = 1.517$	C 0/0 75.04 H 0/0 7.88	74.15 7.86
(XIII) Oxyde de *m*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1-2. Syn. Oxyde de *m*-méthoxyphényl diméthyléthylène.	$Eb_{17} = 127°$ $d_{20}^{20} = 1.06$ $n_D^{15} = 1.518$	C 0/0 73.59 H 0/0 7.90	74.15 7.86

Isomérisation par la chaleur. — Ces oxydes ne s'isomérisent pas par distillation à la pression atmosphérique. Pour provoquer cette isomérisation il faut avoir recours à des catalyseurs, aggloméré de terre d'infusoires ou chlorure de zinc anhydre. L'oxyde est introduit dans un ballon à distiller dans lequel on ajoute soit 5 à 10 centigrammes de terre d'infusoires agglomérée, soit une trace de chlorure de zinc anhydre, puis on chauffe peu à peu ; à un moment donné, il se produit une vive effervescence qui annonce le phénomène d'isomérisation. On l'entretient, s'il y a lieu, par un chauffage modéré de façon à ce que le produit formé distille. Dans l'isomérisation en présence de chlorure de zinc nous avons reconnu qu'il était préférable de transvaser dans un nouveau ballon avant de distiller ; on évite ainsi une résinification qui peut être plus ou moins importante. Finalement le produit isomérisé est distillé à nouveau sous pression réduite. Les produits obtenus avec chaque oxyde sont différents, aussi les décrivons-nous séparément.

1° *Isomérisation du dérivé ortho : formation d'orthométhoxyphényl-2-butanone-3* (VII). L'isomérisation de l'oxyde d'orthométhoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1-2 ne nous a toujours fourni qu'un seul produit l'orthométhoxyphényl-2-butanone-3 (VII). Bien que nous

(2) Stoermer et Fridereci, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 332.

n'ayons pas réussi à scinder cette cétone pour en déterminer la constitution, nous avons pu, par élimination lui attribuer de façon certaine la formule ci-dessus ; en effet les deux autres isomères possibles à savoir, le diméthyl-orthométhoxyphényléthanal (VI) et la méthyl'2-orthométhoxyphénylpropanone (VIII) dont les structures sont établies pour l'une par l'oxydation, pour l'autre par son mode de formation, fournissent des semicarbazones cristallisées différentes de celle obtenue à partir du produit d'isomérisation ci-desssus. Ainsi la rupture de l'oxygène oxydique s'est produite du côté des deux méthyles ; elle a été suivie d'une transposition semipinacolique avec migration d'un méthyle.

2° *Isomérisation du dérivé méta : formation de méthyl-métaméthoxyphényl-2-propanal et de m-méthoxyphényl-2-butanone-3.* L'oxyde de métaméthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1 s'isomérise sous l'influence d'agglomérés de terre d'infusoires ou de chlorure de zinc anhydre en donnant suivant les cas, comme nous le verrons ci-dessous, deux substances différentes. Chauffé en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, cet oxyde s'isomérise en méthyl-2-métaméthoxyphényl-2-propanal (IX), caractérisé par son produit d'oxydation l'acide méthyl-2-métaméthoxyphényl-2-propanoïque F. 105° et aussi par sa transformation sous l'influence de SO^4H^2 concentré en métaméthoxyphénylisopropylcétone (XI). Chauffé dans les conditions ci-dessus décrites en présence d'une trace de chlorure de zinc anhydre il s'isomérise en *m*-méthoxyphényl-2-butanone-3 (X) substance que nous avons pu réussir à oxyder par chauffage avec le permanganate de potasse en métaméthoxyphénylacétophénone (semicarbazone F. 196°) ; cette oxydation fournit la preuve de la constitution du produit d'isomérisation de l'oxyde ci-dessous d'autant plus que ses deux autres isomères, l'aldéhyde trisubstitué correspondant (IX) et la méthylmétaméthoxyphénylpropanone (XI) ont été préparés et leurs semicarbazones respectives sont nettement différentes de la semicarbazone de la *m*-méthoxyphényl-2-butanone-3 (X). Ainsi, suivant l'agent d'isomérisation, il est possible de provoquer la rupture de la liaison oxydique soit du côté du carbone monosubstitué ce qui nécessite la migration consécutive du radical métaméthoxyphényle, soit du côté du carbone disubstitué avec migration du radical méthyle.

III. — *Iodhydrines dérivées des ortho- et métaméthoxyphényl-1 méthyl-2-propènes-1.*



$CH^3OC^6H^4.CHOH.CI(CH^3)^2$ et $CH^3OC^6H^4CHI.C(OH)(CH^3)^2$

Les dérivés éthyléniques ci-dessus préalablement dissous dans l'éther aqueux ont été soumis, en présence d'oxyde de mercure, à l'action de l'iode qu'on ajoute par petites portions en évitant tout échauffement. Quand la réaction est terminée on sépare l'iodure mercurique formé et on obtient une solution éthérée contenant l'iodhydrine. On lave avec de l'eau contenant un peu de IK et d'hyposulfite de Na. Les éthers décantés sont ajoutés à une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent (1 gr. de nitrate d'argent

pour 1 gr. d'eau). On laisse les liquides en contact jusqu'au lendemain en agitant fréquemment. Après s'être assuré que la solution éthérée n'est plus susceptible de laisser précipiter de l'iodure d'argent on évapore l'éther et on distille le résidu qui est constitué soit par des produits aldéhydiques, soit par des produits cétoniques que l'on identifie au moyen de leurs dérivés cristallisés, semicarbazones ou oximes.

1° *Structure de l'iodhydrine obtenue à partir du dérivé ortho.* En traitant l'iodhydrine de l'orthométhoxyphényldiméthyléthylène par le nitrate d'argent dans les conditions ci-dessus décrites, on obtient un résidu constitué principalement par le méthyl-2-orthométhoxyphényl-2-propanal que nous avons caractérisé en le transformant par oxydation en milieu hydroalcoolique au moyen d'oxyde d'argent fraîchement préparé en acide diméthylorthométhoxyphénylacétique (F. 128°) qui possède le même nombre d'atomes de carbone que l'aldéhyde lui-même comme le prouve son analyse :

Subst., 0gr,1789; CO^2, 0gr,4456; H^2O, 0gr,1188. — Trouvé : C 0/0, 67,93; H^2O, 0/0, 7,37. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: C 0/0, 68,01; H 0/0, 7,22.

Cette structure est également confirmée par l'action de l'acide sulfurique concentré qui transforme cet aldéhyde en orthométhoxyphénylisopropylcétone (VI).

Ce résultat nous permet d'admettre que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur l'orthométhoxyphényldiméthyléthylène, l'iode se fixe sur le carbone disubstitué alors que l'oxhydryle se place sur le carbone voisin du radical arylique en fournissant l'iodhydrine $CH^3OC^6H^4.CHOH.CI(CH^3)^2$. L'enlèvement de IH à une telle iodhydrine est suivi de la migration du radical orthométhoxyphényle.

2° *Structure de l'iodhydrine obtenue à partir du dérivé méta.* L'iodhydrine du métaméthoxyphényldiméthyléthylène se transforme sous l'action du nitrate d'argent en deux substances respectivement identifiées au méthyl-2-métaméthoxyphényl-2-propanal-1 (IX), et à la métaméthoxyphényl-2-butanone-3 (X) ci-dessus décrites. La présence simultanée de ces deux substances nous permet de conclure que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur le métaméthoxyphényldiméthyléthylène il se forme les deux iodhydrines théoriquement possibles : $CH^3OC^6H^4.CHOH.CI(CH^3)^2$ et $CH^3OC^6H^4.CHI.CHOH(CH^3)^2$. L'enlèvement de IH à de telles iodhydrines est suivi de la migration du radical métaméthoxyphényle pour la première et de celle du radical méthyle pour la seconde.

IV. — *Ortho- et métaméthoxyphényldiméthylglycols.*



$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH.(CH^3)^2$.

Leur déshydratation par la chaleur ou par les acides à différentes dilutions.

1° *Préparation.* Ces glycols ont été préparés par action de quatre molécules d'iodure de magnésium méthyle sur une molécule d'aryl glycolate d'éthyle [ortho- et métaméthoxyphényl-1-glycolate d'éthyle (XIV) et (XVI)] obtenus eux-mêmes par hydrolyse du chlorhydrate

d'iminoéther qui se forme par action de l'acide chlorhydrique sur une solution étheroalcoolique anhydre de la cyanhydrine correspondante.

Ces glycols ont été obtenus avec des rendements variant de 70 à 80 0/0. Ils sont constitués par des liquides très visqueux. Leur description est donnée dans le tableau ci-dessous en même temps que celle des éthers-sels dont ils dérivent :

	Points d'ébullition. Densités. Indices de réfraction	Analyses		
			Trouvé	Calculé
A. — Série ortho				
(XIV) $CH^3OC^6H^4.CHOH.COOC^2H^5$.....	$Eb_{14} = 168°$ $d_{21}^{21} = 1.16$ $n_D^{21} = 1.524$	C 0/0 H 0/0	62.42 6.65	62.83 6.63
(XV) $CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^3)^2$....	$Eb_{14} = 162\text{-}164°$ $n_D^{21} = 1.590$	C 0/0 H 0/0	66.74 7.76	67.34 8.16
B. — Série méta				
(XVI) $CH^3OC^6H^4.CHOH.COOC^2H^5$....	$Eb_{15} = 160°$ $d_{19}^{19} = 1.17$ $n_D^{19} = 1.519$	C 0/0 H 0/0	62.26 6.72	62.85 6 66
(XVII) $CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^3)^2$..	$Eb_{14} = 120\text{-}130°$ $Eb_{15} = 170\text{-}172°$ $n_D^{15} = 1.532$	C 0/0 H 0/0	66.50 8.	67.34 8.16

2° *Déshydratation.* La déshydratation des aryldiméthylglycols a été effectuée de différentes manières et les résultats obtenus sont différents suivant le déshydratant utilisé. Nous décrirons successivement les différents procédés employés pour procéder à cette déshydratation.

a) *Déshydratation par la chaleur.* — Les glycols sont distillés sous pression réduite. La pression sous laquelle s'effectue cette déshydratation est variable suivant le glycol employé.

Dérivé ortho. — L'*o*-méthoxyphényldiméthylglycol fournit par simple distillation l'orthométhoxyphényl-2-butanone-3.

Dérivé méta. — La distillation du *m*-méthoxyphényldiméthylglycol sous 15 mm. le résinifie partiellement. On peut cependant isoler de ces résines du méthoxyphényl-2-méthyl-2-propanal (IX).

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 20 0/0.* — Les glycols sont chauffés à l'ébullition avec 20 fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Les produits de déshydratation sont isolés par épuisement à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de sodium anhydre et évaporés. Le résidu est rectifié par distillation.

Dérivé ortho. — L'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 sur l'*o*-méthoxyphényldiméthylglycol fournit à côté du méthyl-2-orthométhoxyphényl-2-propanal (VI) un peu de substance que nous supposons être de l'oxyde diéthylénique mais que nons n'avons pu identifier d'une manière certaine parce que nous ne disposions pas d'une quantité suffisante de cette substance.

Dérivé méta. — L'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 sur le métaméthoxyphényldiméthylglycol permet d'isoler, à côté du *m*-méthoxyphényl-2-méthyl-2-propanal-1 (IX) identifié par le point de fusion de sa semicarbazone et par son produit d'oxydation, une substance visqueuse légèrement jaunâtre distillant à 222-228° sous 13 mm., $n_D^{20} = 1,548$ qui, chauffée en présence de ponce sulfurique, s'isomérise en *m*-méthoxyphényl-2-méthyl-2-propanal-1 (IX). D'après cette propriété il est vraisemblable que cette substance que, d'ail-

leurs, nous n'avonspas pu purifier, complètement est constituée par l'oxyde diéthylénique. Nous avons vérifié par la cryoscopie son poids moléculaire.

Cryoscopie. — Subst., 0gr,781 ; benzène, 16gr,58. Abaissement du point cryoscopique, 0°,60. — P. M. trouvé : 384. — P. M. calculé pour $C^{22}H^{18}O^{4}$: 356.

c) *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré à 66° B.* — Le mode opératoire utilisé est le suivant. Dans de l'acide sulfurique concentré refroidi entre 0 et 5° on laisse tomber le glycol par petites portions en évitant tout échauffement. On laisse en contact à la même température pendant un temps qui varie suivant la nature du glycol de 5 à 60 minutes. Le glycol se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant. On verse dans un excès d'eau glacée. On épuise à l'éther et on lave soigneusement la solution éthérée à l'eau. Les éthers sont sèchés puis évaporés. On distille le résidu et on prépare la semicarbazone.

Dérivé ortho. — L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'orthométhoxydiméthylglycol ne s'effectue pas sans difficulté par suite de la grande viscosité du glycol. Il a été nécessaire pour obtenir la déshydratation du glycol avec des rendements suffisants de faire tomber goutte à goutte le glycol maintenu à 25° dans l'acide sulfurique refroidi à — 10-12°. Dans ces conditions on isole l'o-méthoxyphényl-2-butanone-3 (VII) que l'on identifie en la transformant en semicarbazone.

Dérivé méta. — L'action de l'acide sulfurique concentré à 0° dans les conditions indiquées ci-dessus transforme le *m*-méthoxyphényldiméthylgiycol en *m*-méthoxyphényl-2-butanone-3 (X).

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 137. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. VII. Aptitudes migratrices des radicaux ortho- et méta-méthoxyphényle compararées à celles des radicaux phényle et anisyle; par Jeanne LEVY et R. PERNOT.

(23.7.1931.)

C'est seulement pour les radicaux phényle, paratolyle et anisyle que jusqu'ici l'on a pu étudier les rapports que présentent les capacités affinitaires de ces radicaux avec leurs aptitudes migratrices (1). Cette étude a montré que, contrairement à ce qui se passe pour les radicaux acycliques, les aptitudes migratrices de ces trois radicaux vont de pair avec leurs capacités affinitaires.

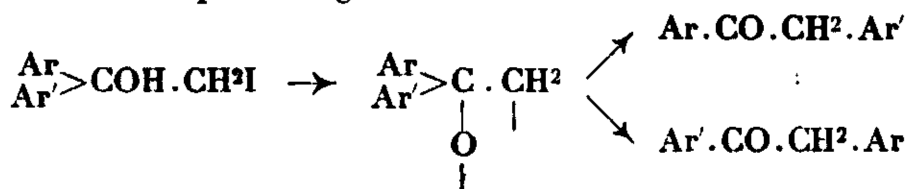
Nous nous sommes proposé d'examiner le même problème pour ce qui concerne les dérivés ortho et métaméthoxyphényle en les comparant successivement aux radicaux phényle et anisyle.

Pour cette étude, nous avons eu recours à la réaction transpositrice déjà utilisée à cet effet par Tiffeneau et Orékhoff (1), c'est-à-

(1) M. Tiffeneau *Ann. chim. phys.*, 1907 (8), t. 10, p. 322. — M. Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 1639; 1925, t. 37, p. 430.

dire à la déshalogénation des iodhydrines du type ArAr'COH.CH^2I, dans lesquelles l'enlèvement de IH peut conduire à deux produits cétoniques différents suivant que c'est l'un ou l'autre des radicaux Ar ou Ar' qui émigre.

Comme le montrent les formules ci-après, on peut, d'après la structure de la cétone formée, savoir quel est celui des deux radicaux Ar ou Ar' qui a émigré.



Nous avons donc comparé l'orthométhoxyphényle puis le métaméthoxyphényle, successivement au phényle et à l'anisyle. Nous avons pu constater que l'orthométhoxyphényle émigre mieux que l'anisyle ou le phényle tandis que le métaméthoxyphényle émigre moins bien. Les divers radicaux se classent donc comme suit au point de vue de leurs aptitudes migratrices décroissantes : orthométhoxy > anisyle > phényle > métaméthoxy (2). Si nous comparons ce classement à celui établi dans un des mémoires précédents pour les capacités affinitaires : anisyle > orthométhoxyphényle > métaméthoxyphényle > phényle, on constate que c'est seulement lorsqu'on compare entre eux l'ortho et le méta que les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices vont de pair alors que, par comparaison avec l'anisyle et le phényle, on constate, d'une part pour le méta une capacité affinitaire légèrement supérieure à celle du phényle et une aptitude migratrice inférieure, d'autre part, pour l'ortho une capacité affinitaire inférieure à celle de l'anisyle et une aptitude migratrice supérieure. Ainsi la règle que nous avons cru observer en ce qui concerne les variations parallèles des capacités affinitaires et des aptitudes migratrices comporte ici une exception qui a été mentionnée avec quelques autres dans le 4e mémoire introductif (p. 1665).

La partie expérimentale de ce mémoire comporte la préparation de quatre dérivés éthyléniques de formule générale (ArAr')C=CH^2 à partir desquels nous avons obtenu d'une part, les iodhydrines correspondantes par action de IOH et d'autre part, les oxydes d'éthylène ou leurs dérivés perbenzoylés par oxydation perbenzoïque.

Nous décrirons donc : 1° La préparation des benzophénones substituées à partir desquelles sont obtenus les dérivés éthyléniques ; 2° la préparation des iodhydrines et la détermination de leur constitution par identification des produits cétoniques obtenus en traitant ces iodhydrines par le nitrate d'argent ; 3° les oxydes d'éthylène (ainsi que les monobenzoates des glycols correspondants) à partir desquels sont obtenus les aldéhydes disubstitués qui en dérivent. Les constantes des diverses substances obtenues ont été

(2) Ces conclusions ne sont évidemment valables que pour la réaction qui a permis de les formuler.

rassemblées, pour chaque série de dérivés, dans quelques tableaux de manière à faciliter leur confrontation (3).

I. — Phényl-1-méthoxyphényl-1-éthylènes (ortho et méta) et Anisyl-1-méthoxyphényl-1-éthylènes (ortho et méta)



Les quatre dérivés éthyléniques étudiés (voir n^{os} I, II, III, IV du tableau ci-après) ont été obtenus en faisant réagir l'iodure de magnésium méthyle sur les benzophénones substituées de formule générale Ar.CO.Ar'. Il y a formation de carbinols correspondants qui tantôt se déshydratent au cours de la réaction avec formation directe des éthyléniques cherchés, tantôt sont isolés et déshydratés ultérieurement par distillation sous pression réduite.

1° *Préparation des benzophénones substituées* $Ph.CO.C^6H^4OCH^3$ et $Au.CO.C^6H^4OCH^3$. — Les benzophénones utilisées dans les réactions ci-dessous décrites sont au nombre de quatre, l'orthométhoxybenzophénone, la métaméthoxybenzophénone, la 2.4'-diméthoxybenzophénone et la 3.4'-diméthoxybenzophénone; elles ont été préparées par deux méthodes différentes que nous allons décrire.

a) *Benzophénones et anisophénones ortho substituées.* — L'orthométhoxybenzophénone F. 39° et la 2.4'-diméthoxybenzophénone F. 99° ont été préparées la première avec un rendement de 72 0/0 la seconde avec un rendement de 30 0/0, par oxydation sulfochromique à température de 32 à 35°, des alcools secondaires obtenus par action d'un excès de bromure de magnésium phényle (2 mol.) ou de bromomagnésiumanisyle (3 mol.) sur une molécule d'aldéhyde orthométhoxybenzoïque. Cette dernière réaction doit être conduite très lentement pour éviter autant qu'il se peut la formation de diphényle ou de dianisyle. Le complexe magnésien est décomposé par l'eau et l'acide acétique dilué. Les bromures n'ayant pas réagi sont entraînés à la vapeur. Les alcools secondaires sont distillés dans le vide.

b) *Benzophénones et anisophénones métasubstituées.* — La métaméthoxybenzophénone F. 37° et la 3.4'-diméthoxybenzophénone (F. 54-55°) sont obtenues par action du chlorure d'acide métaméthoxybenzoïque sur le benzène ou l'anisol en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Pour améliorer les rendements (4) il est nécessaire d'ajouter lentement le chlorure d'aluminium et d'attendre entre chaque addition de cette substance que le dégagement de ClH ait complètement cessé. On abandonne 24 heures à la température de la chambre puis on chauffe au bain-marie très progressivement jusque vers 70-75° en agitant. Après décomposition du complexe par l'eau et l'acide chlorhydrique on obtient par épuisement au benzène une solution de cétone exempte de résine. Après évaporation du benzène le produit cétonique est purifié par distillation ou par cristallisation.

(3) Pour les détails expérimentaux, les analyses et la bibliographie consulter la thèse de doctorat ès sciences de M. Pernot, Paris, 1929.

(4) Ullmann et Goldberg, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2814.

2° *Préparation des alcools tertiaires* $C^6H^5(CH^3OC^6H^4)COH.CH^3$ et $An(CH^3OC^6H^4)COH.CH^3$. — Ces carbinols ont tous été préparés par action d'une molécule des benzophénones substituées Ar.CO.Ar' ci-dessus décrites sur une molécule et demie d'iodure de magnésium méthyle en solution dans l'éther anhydre obtenu en faisant réagir une molécule et demie d'iodure de méthyle sur la quantité théorique de magnésium. Les complexes magnésiens ainsi formés sont décomposés à la manière habituelle et les carbinols sont isolés par épuisement à l'éther. Ces alcools se déshydratent tous par distillation même sous pression réduite aussi n'ont-ils pu être préparés à l'état pur que dans le cas où ils sont cristallisés ce qui est le cas des dérivés ortho substitués.

a) *Méthylphénylorthométhoxyphénylcarbinol.* — Ce composé se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool à 80° bouillant dans lequel il cristallise par refroidissement en aiguilles fusibles à 76°.

b) *Méthylanisylorthométhoxyphénylcarbinol.* — Cette substance est obtenue par cristallisation dans l'alcool. Elle se présente sous forme d'écailles fusibles à 99°;

3° *Préparation des dérivés éthyléniques.* — Comme nous l'avons déjà indiqué les dérivés éthyléniques (ArAr')C : CH^2 sont obtenus soit par simple distillation des alcools ci-dessus décrits pour les dérivés I et III, soit directement dans l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur les benzophénones substituées pour les dérivés II et III (5).

	Pts d'ébullition ou de fusion Densités Indices de réfraction.	Analyses
A) Dérivés éthyléniques de formule générale $C^{15}H^{14}O$.		Calculé C 0/0 86.71 H 0/0 6.66 Trouvé
(I)- C^6H^5, $CH^3OC^6H^4$ > C: CH^2 .... Phénylorthométhoxyphényléthylène.	F. 37° $D_{17}^{17} = 1.08$ $N_D^{17} = 1.607$	C 0/0 85.38 H 0/0 6.71
(II)- C^6H^5, $CH^3OC^6H^4$ > C : CH^2 .... Phénylmétaméthoxyphényléthylène.	Eb^{12} = 160-170° D_{12}^{15} = 1.08 $N_D^{17} = 1.606$	C 0/0 84.94 H 0/0 6.62
B) Dérivés éthyléniques de formule générale $C^{16}H^{16}O^2$.		Calculé C 0/0 80 H 0/0 6.66 Trouvé
(III)- $CH^3OC^6H^4$, $CH^3OC^6H^4$ > C : CH^2 .... Anisyl-1-orthométhoxyphényléthylène.	Eb_{14} = 198° F. 75°	C 0/0 79.94 H 0/0 6.51
(IV)- $CH^3OC^6H^4$, $CH^3OC^6H^4$ > C : CH^2 .... Anisyl-1-métaméthoxyphényléthylène.	Eb_{10} = 215-216° $D_{18}^{18} = 1.10$ $N_D^{18} = 1.606$	C 0/0 78.47 H 0/0 6.25

Ces quatre dérivés éthyléniques ont été soumis d'une part, à l'action de l'acide hypoiodeux qui conduit dans tous les cas à une iodhydrine (ArAr')COH-CH^2I dont la structure a été fixée par l'identification de son produit de transposition au moyen du nitrate d'argent avec les cétones Ar.CO.CH^2.Ar', d'autre part à l'action de l'acide perbenzoïque qui fournit, soit les oxydes d'éthylène

(5) SALLÉ, Thèse Doctorat d'Université (pharmacie), Paris, 1925.

correspondants dont on a étudié l'isomérisation, soit des dérivés benzoylés de glycol qui se décomposent en donnant des aldéhydes disubstitués. Avant d'exposer ce travail, nous avons tenu à rassembler dans deux tableaux les constantes des produits de ces diverses réactions. Nous y avons joint les constantes des isomères cétoniques quand ils ont été préparés.

A) Produits cétoniques au aldéhydiques de formule générale $C^{15}H^{14}O^2$.	Pts d'ébullition ou de fusion Densités Indices de réfraction	Semicarbazones: Points de fusion	Semicarbazones: Analyses Calculé pour $C^{16}H^{17}O^2N^3$ N 0/0 14,8 Trouvé
(V)-$CH^3OC^6H^4.CH^2.CO.C^6H^5$ .... Orthométhoxyphénylacétophénone.	Eb_{18} = 207-210° D_{25}^{25} = 1.13 N_D^{15} = 1.594	179-180°	15
(VI)- $\frac{C^6H^5}{CH^3OC^6H^4}>CH.CHO$ .... Phénylorthométhoxyphényléthanal.	Eb_{16} = 202-206°	167-168°	15.2
(VII)-$C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4OCH^3$ .... Benzylorthométhoxyphénylcétone.	Eb_{14} = 202-204° D_{16}^{16} = 1.12 N_D^{17} = 1.591	215-216°	15.2
(VIII)-$C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4OCH^3$........... Benzylmétaméthoxyphénylcétone.	Eb_{18} = 208-212° D_{17}^{17} = 1.16 N_D^{17} = 1.598	141°	15
(IX)- $\frac{C^6H^5}{CH^3OC^6H^4}>CH.CHO$ .... Phénylmétaméthoxyphényléthanal.	Eb_{20} = 205-208° N_{17}^{17} = 1.16 N_D^{17} = 1.5995	181°	15.1

B) Produits cétoniques ou aldéhydiques de formule générale $C^{16}H^{16}O^3$.	Pts d'ébullition ou de fusion Densités-Indices de réfract.	Semicarbazones: Points de fusion	Semicarbazones: Dosage d'azote Calculé pour $C^{17}H^{19}O^3N^3$ N 0/0 13.4 Trouvé
(X)-*o*.$CH^3OC^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4OCH^3$....... Anisoyl-méthoxyphénylméthane.	Eb_{13} = 230-232° N_D^{15} = 1.59	180°	13.3
(XI)- $\frac{CH^3OC^6H^4}{CH^3OC^6H^4}>CH.CHO$ .... Orthométhoxyphénylanisyléthanal.	Eb_{14} = 230-234° N_D^{15} = 1.596	183°	13.4
(XII)-$CH^3OC^6H^4.CH^2.CO.C^6H^4OCH^3$ *m* ..... Métaméthoxybenzoylanisylméthane.	F. 61°	145-146°	13.4
(XIII)-*m* $\frac{CH^3OC^6H^4}{CH^3OC^6H^4}>CH.CHO$ .... Métaméthoxyphénylanisyléthanal.	Eb_{12} = 216-222° D_{16}^{16} = 1.18 N_D^{18} = 1.527	130°	13.2

II. — Iodhydrines dérivées des deux phényl-1-méthoxyphényl-1-éthylène (ortho et méta) $CH^3OC^6H^4(Ph)COH.CH^2I$ et des deux anisyl-1-méthoxyphényl-1-éthylène (ortho et méta) $CH^3OC^6H^4(An)COH.CH^2I$.

Ces iodhydrines ont été préparées par action de l'iode sur les dérivés éthyléniques en solution dans l'éther aqueux en présence d'oxyde jaune de mercure dans des conditions identiques à celles décrites dans le précédent mémoire. Nous avons fixé leur consti-

tution en établissant la structure des cétones obtenues par enlèvement de IH au moyen de nitrate d'argent.

1° *Structure de l'iodhydrine du phényl-1-orthométhoxyphényl-1-éthylène. — Formation d'orthométhoxyphénylacétophénone.* — L'orthométhoxyphénylacétophénone (V) n'a pu, dans aucun cas, être scindée par la potasse alcoolique; ne pouvant l'identifier par ses produits de scission, nous avons donc dû chercher d'autres preuves de sa constitution. Nous avons alors préparé synthétiquement tous les isomères de cette cétone et, lorsqu'il a été possible, leurs semicarbazones qui sont, en général, bien cristallisées. Ces isomères sont : l'oxyde de phényl-1-orthométhoxyphényléthylène décrit ci-dessous qui ne fournit pas de semicarbazone, le phénylorthométhoxyphényléthanal (VI) et la benzylorthométhoxyphénylcétone (VII) qui a été préparée par oxydation de l'alcool secondaire correspondant obtenu par action de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque (1 mol.) sur un excès de chlorure de magnésium benzyle (1 mol. 1/2).

Nous avons constaté que tous ces isomères fournissent des semicarbazones différentes de celle du produit obtenu à partir de l'iodhydrine. Nous avons donc admis que le produit de cette réaction est constitué par l'orthométhoxyphénylacétophénone ce qui nous permet de conclure que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur les dérivés éthyléniques l'iode se fixe sur le carbone non substitué tandis que l'oxhydryle se place sur le carbone disubstitué et fournit l'iodhydrine de formule $CH^3OC^6H^4.(C^6H^5)COH.CH^2I$. L'enlèvement de IH à une telle iodhydrine s'effectue avec migration du *radical orthométhoxyphényle.*

2° *Structure de l'iodhydrine du phényl-1-métaméthoxyphényl-1-éthylène. — Formation de benzylmétaméthoxyphénylcétone.* — L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à l'iodhydrine du phénylmétaméthoxyphényl-1-éthylène fournit la benzylmétaméthoxyphénylcétone (VIII) dont nous avons déterminé la constitution en provoquant sa scission au moyen de potasse alcoolique. Cette cétone ainsi traitée fournit en effet de l'acide métaméthoxybenzoïque. Son isomère, la métaméthoxyphénylacétophénone fournirait dans les mêmes conditions du benzoate de potassium et de l'acide benzoïque. D'autre part, la benzylmétaméthoxyphénylcétone fournit une semicarbazone nettement différente de celle du phénylmétaméthoxyphényléthanal (IX) ci-dessus décrite.

La formation d'une telle cétone permet d'admettre que dans l'action de l'acide hypoïodeux sur le phényl-1-métaméthoxyéthylène on est conduit à une iodhydrine de formule $CH^3OC^6H^4(C^6H^5).COH.CH^2I$ dans laquelle l'élimination d'une molécule d'acide iodhydrique est suivie d'une *migration du radical phényle*;

3° *Structure de l'iodhydrine de l'orthométhoxyphénylanisyléthylène. — Formation d'anisoylorthométhoxyphénylméthane* (X). L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à l'orthométhoxyphénylanisyléthylène permet d'isoler l'anisoylorthométhoxyphénylméthane (X) dont nous avons déterminé la constitution en la traitant par la potasse alcoolique. Cette cétone ainsi traitée fournit de l'anisate de potassium, tandis que son isomère fournirait, dans les mêmes conditions, de l'acide orthométhoxybenzoïque.

D'autre part, l'anisoylorthométhoxyphénylméthane coudait à une semicarbazone différente de celle de l'orthométhoxyphénylanisyléthanal (XI). Ainsi l'action de l'acide hypoiodeux sur l'orthométhoxyphénylanisyléthylène fournit une iodhydrine de formule o-$CH^3OC^6H^4$(p-$CH^3OC^6H^4$)COH.CH^2I qui, sous l'influence du nitrate d'argent, se transforme en cétone par *migration du radical orthométhoxyphényle.*

4° *Structure de l'iodhydrine métaméthoxyphénylanisyléthylène. — Formation de métaméthoxybenzoylanisylméthane* (XII).

a) *Enlèvement de IH à l'iodhydrine ci-dessus.* On a déterminé la constitution de la cétone obtenue par élimination argentique de IH dans l'iodhydrine du métaméthoxyphénylanisyléthylène, en identifiant au métaoxybenzoate de potassium son produit de au scission moyen de la potasse alcoolique.

Il y a donc déméthoxylation en même temps que scission du produit cétonique; quoi qu'il en soit la production d'acide métaoxybenzoïque fixe la constitution de la cétone préparée à partir de l'iodhydrine. Nous nous étions alors demandé si les dérivés substitués d'une telle cétone ne se scinderaient pas plus facilement que la cétone non substituée. A cet effet nous avons préparé quelques dérivés de cette cétone, dérivés monométhylés et monobenzylés dont la scission potassique nous a également fourni de l'acide métaoxybenzoïque.

b) *Préparation de cétones dérivées du métaméthoxybenzoylanisylméthane.* — A une solution de cette cétone dans l'alcoolate de sodium, nous avons ajouté la quantité théoriquement nécessaire d'iodure de méthyle et de chlorure de benzyle, puis nous avons chauffé le mélange au bain-marie. On isole dans le premier cas l'anisyl-1-métaméthoxybenzoyl-1-éthane, An.CH(CH^3)CO.$C^6H^4OCH^3$$m$ qui distille à 222-224°, $n_D^{18} = 1,582$; $D_8^{18} = 1,13$. Semicarbazone, F. 185-186°. Oxime, F. 82-83°. Dans le second cas on isole l'anisylmétaméthoxybenzoylméthane, An.CH(C^7H^7).CO.$C^6H^4OCH^3$, F 109-110°.

Ces résultats nous permettent d'admettre que la fixation de l'acide hypoiodeux sur le phénylmétaméthoxyphényléthylène fournit l'iodhydrine m-$CH^3OC^6H^4$(p-$CH^3O.C^6H^4$).COH.CH^2I. L'enlèvement d'une molécule d'IH à une telle iodhydrine est donc suivie de la migration du radical anisyle.

III. — OXYDES DE PHÉNYL-1-MÉTHOXYPHÉNYL-1-ÉTHYLÈNE (ORTHO ET MÉTA). — OXYDES D'ANISYL-1-MÉTHOXY-PHÉNYL-1-ÉTHYLÈNE (ORTHO ET MÉTA) :






$CH^3OC^6H^4$(Ph)C.CH^2 (O) — $CH^3OC^6H^4$(An)C.CH^2 (O)

1° *Préparation.* — L'action de l'acide perbenzoïque sur les dérivés éthyléniques ci-dessus décrits s'effectue très violemment même en solution éthérée. Il n'a pas été possible d'isoler dans cette réaction des oxydes d'éthylène, puisque leur distillation même sous une très faible pression les isomérise instantanément. D'ailleurs le

plus souvent la distillation de ces substances fournit à côté de produits à fonction aldéhydique un peu d'acide benzoïque. Nous avons cherché à expliquer les raisons de ce phénomène et lors de nos derniers essais, notamment dans le cas du 3.4'-di(méthoxyphényl)éthylène dissymétrique, nous avons constaté que le produit brut d'oxydation placé dans un dessiccateur à basse température, se solidifie lentement. Nous avons alors répété cette préparation et nous avons pu isoler, avec un rendement de 80 0/0, une substance solide très soluble dans la benzine, le chloroforme, et dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool à 90° et dans l'alcool méthylique à froid, mais soluble dans l'alcool bouillant dans lequel elle précipite par refroidissement à l'état amorphe en s'agglomérant. Ce produit amorphe fond à 99° et ne donne ni semicarbazone, ni combinaison bisulfitique, mais il fournit deux réactions caractéristiques :

1° Distillé sous pression réduite il se décompose ; il distille tout d'abord de l'acide benzoïque, puis sous 13 mm. vers 220° un liquide fournissant avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisée qui, traitée par l'acide chlorhydrique, régénère un produit aldéhydique : celui-ci fournit une semicarbazone identique à celle de la 3.4'-di(méthoxyphényl)acétaldéhyde (XIII).

2° Traité par la potasse alcoolique à 20 0/0 pendant 4 heures, le produit amorphe fournit avec un rendement satisfaisant de l'acide benzoïque.

Nous avons attribué provisoirement (6) à ce produit la constitution d'un monobenzoate de *m*-méthoxyphénylanisylglycol. Ainsi l'addition d'acide perbenzoïque à un produit à fonction éthylénique (ArAr')C : CH^2 peut s'effectuer par fixation de l'oxhydryle sur l'un des carbones et du radical benzoylé sur l'autre.

Analyse du monobenzoate du métaméthoxyphénylanisylglycol. — Subst. I, 0gr,1972; CO^2, 0gr,5182; H^2O, 0gr,1013; C 0/0, 71,66; H 0/0, 5,70. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O^5$: C 0/0, 73,01; H 0/0, 5,82. — Subst. II, 0gr,1982; CO^2, 0gr,522; H^2O, 0gr,0979; C 0/0, 71,77; H 0/0, 5,48.

Bien que l'analyse ne corresponde pas exactement à la formule ci-dessus décrite, nous avons néanmoins accepté cette formule car, d'une part, la substance sur laquelle nos analyses ont été effectuées était amorphe et non cristallisée et, d'autre part, les analyses effectuées pour des dérivés semblables dans d'autres séries (7) où il était possible de réaliser leur purification, fournissent des chiffres en parfaite concordance avec l'hypothèse ci-dessus.

2° *Isomérisation des oxydes d'éthylène ou des benzoates de glycols correspondants : formation d'aldéhydes disubstitués.* — L'isomérisation des oxydes d'éthylène ou des éthers benzoïques de glycols a été effectuée par simple distillation de ces substances sous pression réduite. Les aldéhydes qui en résultent (VI, IX, XI et XIII) sont des corps fragiles, qui se résinifient notablement par distillation même sous pression réduite. Ils ne distillent pas à point

(6) Nous nous proposons d'apporter ultérieurement les preuves de la constitution de ce monobenzoate de glycol.

(7) Jeanne Lévy et Dinah Abraham, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 378.

fixe même régénérés de leur combinaison bisullitique; ils fournissent des semicarbazones bien définies; par oxydation, la molécule se scinde même lorsqu'on utilise un oxydant doux par exemple l'oxyde d'argent.

Pour identifier ces aldéhydes nous avons provoqué leur scission au moyen d'un oxydant et nous avons caractérisé le produit qui résulte de cette oxydation avec les benzophénones substituées qui sont respectivement l'orthométhoxybenzophénone, la métaméthoxybenzophénone, la 2.4'-diméthoxybenzophénone et la 3.4'-diméthoxybenzophénone.

Dans le cas de l'aldéhyde phénylmétaméthoxyphénylacétique (IX) on isole comme produit de scission non pas les benzophénones métaméthoxylées mais la métaoxybenzophénone.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 138. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. VIII. Capacités affinitaires relatives des radicaux paratolyle et pipéronyle par comparaison directe ou indirecte avec les autres radicaux arylea ; par M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY.

(23.7.1931.)

L'étude des rapports que présentent les radicaux paratolyle et pipéronyle avec les autres radicaux homologues ou isomères au point de vue de leurs capacités affinitaires n'a été réalisée jusqu'ici que par des méthodes autres que celles utilisées par nous et seulement pour le paratolyle. Ces méthodes, qui sont toutes indirectes et qui comprennent l'halochromie des carbinols (Baeyer, Skraup), l'hydrolyse des chlorures de benzyle substitués (Franzen, von Braun) et enfin la réduction des phénylhydrazines substituées (Franzen), ont établi que la capacité affinitaire du radical paratolyle est, dans tous les cas, supérieure à celle du phényle ; elle s'est montrée, dans les quelques cas étudiés, inférieure à celle de l'orthotolyle et de l'anisyle mais supérieure à celle du métatolyle. Quant au radical *pipéronyle*, son étude à ce point de vue n'a pas encore été effectuée jusqu'ici, par quelle que méthode que ce soit.

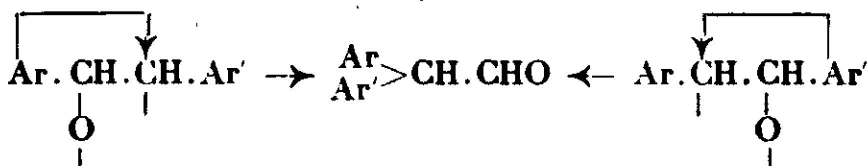
Nous nous sommes proposé d'entreprendre précisément une telle étude pour ces deux radicaux, le paratolyle et le pipéronyle, en appliquant à ceux-ci les méthodes générales déjà employées par nous à cet effet pour d'autres radicaux. Pour éviter les redites qu'aurait comporté l'exposé de ces méthodes qui sont identiques pour l'un et pour l'autre radical, nous avons rassemblé dans un mémoire unique les résultats concernant chacun d'eux.

Nos recherches ont porté sur des dérivés appartenant aux deux types suivants, Ar.CH.CH.Ar' et Ar.CH.C$(CH^3)^2$, et notamment à ce dernier auquel nous avons appliqué les trois réactions généralement utilisées par nous et décrites dans le précédent mémoire à savoir l'isomérisation des oxydes d'éthylène, la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques et enfin la déshydratation des glycols. On voit qu'en remplaçant Ar par un tolyle ou par un pipé-

ronyle et en comparant les résultats avec ceux obtenus antérieurement lorsque dans les mêmes réactions on fait Ar égal à un phényle ou à l'un des trois radicaux, o-, *m*- et *p*-méthoxyphényle, on peut par comparaison indirecte apprécier les capacités affinitaires du *p*-tolyle et du pipéronyle.

Nous avons également étudié, mais plus sommairement, les dérivés du type Ar.CH.CH.Ar' qui présentent l'avantage de permettre la comparaison du radical Ar (tolyle ou pipéronyle) au radical Ar (phényle ou anisyle). Toutefois comme nous l'avons fait remarquer dans notre mémoire introductif, les trois réactions envisagées par nous ne sauraient s'appliquer pareillement. La fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques correspondants s'effectue bien, mais notre méthode habituelle de détermination de la structure de ces iodhydrines ne fournit aucun résultat car il y a retour au composé éthylénique initial.

Quant aux deux autres réactions, elles conduisent le plus souvent à une transposition hydrobenzoïnique du type ci-dessous qui ne nous fournit aucun renseignement.



Ce n'est que dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants et seulement lorsque Ar est un pipéronyle et Ar' un phényle qu'une réaction accessoire a lieu permettant de tirer une conclusion concernant la capacité affinitaire relative des radicaux Ar et Ar'.



Avant d'aborder la description de nos résultats expérimentaux nous résumerons rapidement les conclusions auxquelles nous ont conduits l'application de ces deux méthodes de comparaison directe et indirecte.

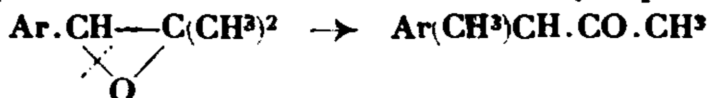
1° *Comparaison directe.* — Comme nous venons de le dire, l'étude de l'isomérisation des oxydes du type Ar.CH.CH.C^6H^5 ne s'est montrée applicable à une telle comparaison que lorsque Ar est un pipéronyle ; en effet dans le cas du *p*-tolyle le seul produit d'isomérisation isolé est l'aldéhyde disubstitué correspondant, dont la formation comporte une possibilité de rupture dans les deux sens et dont on ne peut rien conclure. En ce qui concerne l'oxyde de pipéronylphényléthylène symétrique, la rupture de la liaison oxydique a lieu du côté du radical pipéronyle ce qui permet de conclure que ce radical a une capacité affinitaire supérieure à celle du phényle.

Quant à la déshydratation des deux glycols C^6H^5.CHOH.CHOH.Ar dans lesquels Ar = *p* tolyle ou pipéronyle, elle fournit les deux aldéhydes disubstitués correspondants ; elle ne permet donc pas de formuler de conclusions.

2° *Comparaison indirecte.* — Cette comparaison a été effectuée en

recourant aux dérivés du type Ar.CH.CH(CH^3)^2 dans lesquels Ar est tantôt un paratolyle, tantôt un pipéronyle et en appliquant les trois réactions employées par nous. Parmi celles-ci, la réaction de déshydratation des glycols ne conduit pas aux mêmes conclusions que les deux autres, ce qui paraît résulter de l'influence du réactif employé, et ce qui permet d'autre part de classer les radicaux *p*-tolyle et pipéronyle entre l'anisyle et le phényle. Voici d'ailleurs les résultats obtenus pour chaque réaction.

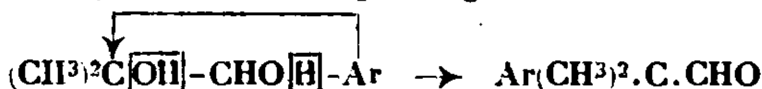
a) *Isomérisation des oxydes d'éthylène.* — Dans l'isomérisation des oxydes dérivés de Ar.CH=C(CH^3)^2 dans lesquels Ar est un pipéronyle ou un *p*-tolyle, nous avons constaté que la rupture de l'oxygène pontal s'effectue du côté du radical cyclique:



On peut donc conclure que les capacités affinitaires du tolyle et du pipéronyle, comme celles de l'anisyle et de l'orthométhoxyphényle, sont supérieures aux capacités affinitaires du phényle et du métaméthoxyphényle.

b) *Fixation de l'acide hypoiodeux.* — Dans la fixation de l'acide hypoiodeux sur les deux dérivés éthyléniques $CH^3.C^6H^4.CH{:}C(CH^3)^2$ et $CH^2O^2C^6H^3.CH{=}C(CH^3)^2$, il y a, dans les deux cas, fixation de l'iode sur le carbone disubstitué et de l'oxhydryle sur le carbone monosubstitué avec formation des iodhydrines Ar.CHOH.CHI(CH^3)^2. Ainsi le pipéronyle et le tolyle l'emportent sur deux méthyles. Ces deux radicaux se comportent dans cette réaction comme l'anisyle et l'orthométhoxyphényle, alors qu'ils se différencient du phényle et du métaméthoxyphényle; leurs capacités affinitaires sont donc supérieures à celles de ces deux derniers radicaux.

c) *Déshydratation des glycols* Ar.CHOH.C(OH)(CH^3)^2. — Dans cette déshydratation qu'on effectue à chaud par l'acide sulfurique dilué (1), il y a, avec les deux glycols dans lesquels Ar est un pipéronyle ou un paratolyle, élimination de l'oxhydryle tertiaire et formation d'aldéhyde trisubstitué par migration du radical Ar:



On sait, d'après les résultats exposés dans les mémoires ci-dessus, qu'il en est de même lorsque Ar est un phényle, un orthométhoxy- ou un métaméthoxyphényle.

Par contre lorsque Ar est un anisyle, la réaction s'effectue dans un sens différent, c'est-à-dire par élimination de l'oxhydryle secondaire et avec formation d'une cétone Ar(CH^3)CH.CO.CH^3 résultant d'une transposition semipinacolique avec migration d'un méthyle. Ainsi dans la déshydratation des glycols Ar.CHOH.C(OH)(CH^3)^2.

(1) Avec l'acide sulfurique concentré et à froid, ces différences disparaissent, la plupart de ces glycols donnant naissance à un même produit cétonique Ar(CH^3)CH-CO-CH^3 dont le mécanisme de formation semipinacolique a été discuté dans notre 2e mémoire introductif.

sous l'influence de l'acide sulfurique dilué et à chaud (2), les radicaux pipéronyle et *p*-tolyle se différencient de l'anisyle et se rapprochent du phényle et des ortho- et métaméthoxyphényle. Ces différences semblent permettre de conclure que les capacités affinitaires des radicaux pipéronyle et *p*-tolyle sont, dans certaines conditions, inférieures à celles de l'anisyle.

On peut donc, en tenant compte des résultats des autres réactions ci-dessus, classer comme il suit l'ensemble de ces radicaux : anisyle > orthométhoxyphényle, tolyle et pipéronyle > métaméthoxyphényle > phényle.

Faits expérimentaux. — L'exposé des faits expérimentaux qui nous ont permis de formuler les conclusions ci-dessus comprend deux parties qui concernent l'une les dérivés Ar.CH.CH.Ar' (comparaison directe), l'autre les dérivés Ar.CH.CH$(CH^3)^2$ (comparaison indirecte).

Dans la première partie qui a pour objet la comparaison directe du tolyle et du pipéronyle (3) avec le phényle, comparaison qui est restée sans résultat pour ce qui concerne le pipéronyle, on a décrit la préparation des deux dérivés éthyléniques Ar.CH=CH.C^6H^5, le tolylphényléthylène et le pipéronylphényléthylène, à partir desquels nous avons obtenu d'une part les oxydes d'éthylène résultant de leur oxydation perbenzoïque, d'autre part les glycols correspondants qui se forment par saponification des diacétates, préparés eux-mêmes à partir des dibromures correspondants. Cette première partie comprend donc : 1° la préparation des dérivés éthyléniques ainsi que celle des alcools à partir desquels on les obtient ; 2° la préparation des oxydes correspondants et leur isomérisation en dérivés cétoniques ou aldéhydiques ; 3° la préparation des deux oxydes diéthyléniques correspondants et leur isomérisation ; 4° la préparation des glycols correspondants sous leurs deux formes stéréoisomères et l'étude de leur déshydratation.

La deuxième partie, qui comporte la comparaison indirecte du tolyle et du pipéronyle avec les autres radicaux aryles par rapport à deux méthyles, comprend la préparation du *p*-tolyldiméthyléthylène et du pipéronyldiméthyléthylène et, à partir de ceux-ci, d'une part, la préparation des iodhydrines correspondantes par action de IOH, d'autre part, l'obtention des oxydes d'éthylène par oxydation perbenzoïque. Quant aux glycols correspondants ils ont été obtenus par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le tolyl- et sur le pipéronylglycolate d'éthyle. Cette deuxième partie comprend donc : 1° la préparation des dérivés éthyléniques ainsi que celle des alcools générateurs ; on y a joint les produits d'oxydation de ces alcools, c'est-à-dire les cétones Ar.CO.CH$(CH^3)^2$ qui ont servi à l'identification des composés isomères obtenus dans les

(2) Une partie de ces conclusions ont déjà été formulées par nous dans deux notes antérieures, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1465 ; 1930, t. 190, p. 1510.

(3) Nous sommes heureux de remercier ici Mme Dvolkitzka-Gombinska de l'aide si précieuse qu'elle nous a apportée dans l'étude expérimentale de la comparaison du pipéronyle au phényle.

réactions migratrices ultérieurement étudiées ; 2° la préparation et l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants , 3° la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques ci-dessus avec formation d'iodhydrines dont nous avons établi la constitution par l'étude des produits de leur déshalogénation argentique ; 4° la préparation des glycols correspondants et leur déshydratation.

1re Partie. — Comparaison directe du paratolyle et du pipéronyle au phényle.

I. — *p*-Tolylphényléthylène et pipéronylphényléthylène.



$CH^3.C^6H^4.CH=CH.C^6H^5$ (II) $CH^2O^2C^6H^3.CH=CH.C^6H^5$ (IV)

Ces deux dérivés éthyléniques ont été préparés par déshydratation des alcools secondaires correspondants (I et III) qui sont obtenus, le premier par réduction de la *p*-tolylbenzylcétone, le second en faisant agir un excès de chlorure de magnésium benzyle (2 mol.) sur une molécule de pipéronal; le complexe magnésien ainsi formé est décomposé à la manière habituelle par la glace et l'acide sulfurique; après extraction à l'éther et évaporation du solvant au bain-marie on obtient le pipéronyl-1-phényl-2-éthanol avec un rendement d'environ 90 0/0.

La déshydratation des alcools ci-dessus s'effectue soit par simple distillation sous pression plus ou moins réduite, soit par chauffage à reflux avec 3 fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Les dérivés éthyléniques ainsi obtenus sont solides ; on les purifie par cristallisation soit dans l'alcool bouillant (II), soit dans un mélange d'acétone et d'alcool ou dans l'éther acétique (IV) (4).

	Pts de fusion	Analyses	
		Trouvé	Calculé
A. *Série tolylique.*			
(I)—$CH^3C^6H^4.COH.CH^2.C^6H^5$ (4) .... Tolyl-1-phényl-2-éthanol-1.	107-108°	»	»
(II)—$CH^3C^6H^4.CH=CH.C^6H^5$ (4) .... Tolyl-1-phényl-2-éthylène .	09°	»	»
B. *Série pipéronylique.*			
(III)—$CH^2O^2C^6H^3.CHOH.CH^2.C^6H^5$.......... Pipéronyl-1-phényl-2-éthanol-1.	156-157°	C 0/0 73.7 H 8/0 5.81	74.37 5.78
(IV)—$CH^2O^2C^6H^3.CH=CH.C^6H^5$ .... Pipéronyl-1-phényl-2-éthyléne.	93-94°	C 0/0 79.8 H 0/0 5.33	80.35 5.35

Les deux dérivés éthyléniques ci-dessus ont été transformés d'une part par l'acide perbenzoïque en oxydes d'éthylène correspondants dont on a effectué l'isomérisation, d'autre part, par l'intermédiaire de leurs dibromures et de leurs diacétates, en glycols correspondants dont on a étudié la déshydratation. Traités par l'iode et l'oxyde jaune de mercure en présence d'éther aqueux, ces deux dérivés éthyléniques fixent péniblement mais complètement une molécule d'acide hypoiodeux avec formation des iodhydrines correspondantes qui n'ont paa été isolées. Comme dans divers cas

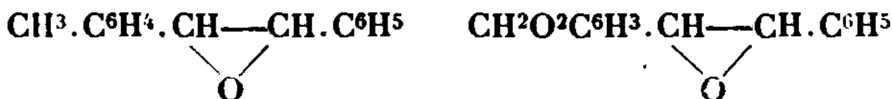
(4) Mann, *D. ch. G.*, 1870, t. 14, p. 1646.

analogues, on s'est contenté de traiter ces iodhydrines par le nitrate d'Ag de façon à obtenir leur produit de déshalogénation en vue d'établir la constitution de l'iodhydrine ; mais cette réaction a été négative ; dans les deux cas on a régénéré le dérivé éthylénique initial. Nous n'avons donc pu en ce qui concerne cette étude examiner que les deux réactions signalées ci-dessus. Avant d'en faire la description, nous avons tenu à rassembler dans deux tableaux les constantes des divers produits isomères $C^{15}H^{14}O$ et $C^{15}H^{12}O^3$, cétoniques ou aldéhydiques, qui peuvent se former dans l'isomérisation des oxydes et dans la déshydratation des glycols. La plupart de ces produits, dont quelques-uns avaient déjà été décrits par divers auteurs, ont été préparés par synthèse dans le but d'identifier plus sûrement les substances provenant des diverses réactions transpositrices étudiées.

Constantes des produits aldéhydiques ou cétoniques susceptibles de de se former dans les réactions étudiées dans ce mémoire (1re partie).

A. *Série tolylique.* Produits aldéhydiques ou cétoniques de formule $C^{15}H^{14}O$	Pts d'ébullition ou de fusion. Densités-Indices de réfract.	Pts de fusion des dérivés cristallisés	Dosages Trouvé Semicarbaz.	Calculé N 0/0
(V)–$CH^3.C^6H^4(C^6H^5)CH.CHO$ ..... Tolylphénylacétaldéhyde.	$Eb_{14} = 180\text{-}185°$ $N_D^{16} = 1.582$	Semic. 157-158°	15.5	15.7
(VI)–$CH^3.C^6H^4.CO.CH^2.C^6H^5$ (5).. Tolylbenzylcétone.	F. 107°,5	Oxime 131°	»	»
(VII)–$CH^3.C^6H^4.CH^2COC^6H^5$ (6)... Tolylacétophénone.	F. 94-95°	Semic. 128-129° Oxime 109°	»	»
B. *Série pipéronylique.* Produits aldéhydiques ou cétoniques de formule $C^{15}H^{12}O^3$		Semicarbazones	C et H des produits aldéhydiques ou cétoniques N des semicarbazones	
(VIII)–$CH^2O^2.C^6H^3(C^6H^5)CH.CHO$. Pipéronylphénylacétaldéhyde.	$Eb_{14} = 214\text{-}215°$	172-173°	C 0/0 74.8 H 0/0 5.04	75 5
(IX)–$CH^2O^2.C^6H^3.CO.CH^2.C^6H^5$ .. Pipéronylbenzylcétone.	Eb. 222-223° F. 91–92°	172°	C 0/0 75.36 H 0/0 5.4 N 0/0 13.9	75 5 14.14
(X)–$CH^2O^2.C^6H^3$ $CH^2.CO.C^6H^5$ ... Pipéronylacétophénone.	F. 70°	187°	N 0/0 14.73	14.14

II. — Oxydes de tolylphényléthylène et de pipéronylphényléthylène.



Etude de leur isomérisation par la chaleur.

Les oxydes d'éthylène correspondant aux dérivés éthyléniques ci-dessus ont été obtenus en soumettant ces dérivés à l'action de l'acide perbenzoïque en milieu chloroformique pour ce qui concerne

(5) Mann, *loc. cit.*

(6) Strassmann, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1229. — Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907 (8), t. **10**, p. 361.

le tolylphényléthylène, en milieu éthéré pour le pipéronylphényléthylène. La fixation d'oxygène s'effectue dans les conditions indiquées dans les articles précédents. Quand tout l'oxygène a été utilisé, on neutralise les solutions éthérées on chloroformiques par de la soude diluée, pnis on évapore le solvant.

1. *Oxyde de tolylphényléthylène et son isomérisation : formation d'aldéhyde tolylphénylacétique et de tolylacétophénone.* — Dans le cas du tolylphényléthylène, on isole l'oxyde correspondant qui fond à59-60° et bout à 190-192° sous 22 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},151$; CO^2, $0^{gr},475$; H^2O, $0^{gr},0881$; C 0/0, 85 ; H 0/0, 6,4. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 6,66.

a) *Isomérisation.*—L'oxyde de tolyl-1-phényl-2-éthylène ne s'isomérise pas par simple distillation à la pression ordinaire; mais, distillé en présence d'une trace de chlorure de zinc anhydre, il s'isomérise en donnant deux produits l'aldéhyde tolylphénylacétique (V) et la tolylacétophénone (VII) identifiés comme il est dit ci-après.

b) *Aldéhyde tolylphénylacétique* (V). — Cette substance qui n'avait pas encore été décrite a été préparée spécialement par isomérisation de l'oxyde de *p*-tolyl-1-phényl-1-éthylène, obtenu lui-même en soumettant à l'oxydation perbenzoïque en milieu éthéré le tolyl-1-phényl-1-éthylène déjà décrit par l'un de nous (7). Cet aldéhyde (Eb. = 180-185° sous 16 mm.) réduit la liqueur de Fehling, se combine au bisulfite et fournit une semicarbazone cristallisée (F. 157-158°). Son oxydation ménagée au moyen d'oxyde d'argent le transforme en acide tolylphénylacétique fusible à 112-115° alors que l'acide chromique en milieu acétique provoque sa scission avec formation quantitative de phényltolylcétone fusible à 59-60°.

c) *Tolylacétophénone* (VII). — Pour obtenir un échantillon de cette cétone fusible à 107°, nous avons répété les expériences effectuées par l'un de nous (1) et nous avons traité par le nitrate d'argent l'iodhydrine du *p*-tolyl-1-phényl-1-éthylène.

2° *Oxyde de pipéronylphényléthylène et son isomérisation : formation de pipéronylacétophénone.* — L'oxyde de pipéronylphényléthylène obtenu comme il a été dit plus haut n'est pas pur ; il est mélangé de son produit d'isomérisation. On l'a soumis tel quel à la distillation en vue de l'isomériser complètement en pipéronylacétophénone.

a) *Pipéronylacétophénone.* — Nous avons caractérisé le produit d'isomérisation obtenu ci-dessus comme étant la pipéronylacétophénone ; en effet, ses constantes physiques et celles de ses dérivés sont nettement différentes de celles des deux seuls isomères qui auraient pu se former dans cette réaction à savoir l'aldéhyde pipéronylphénylacétique et la pipéronylbenzylcétone dont on trouvera la description ci-après.

b) *Pipéronybenzylcétone.* — Nous avons préparé cette cétone soit par oxydation du pipéronylphényléthanol (I) au moyen de l'acide

(7) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, (8), t. 10, p. 361.
(8) Zincke, *D. ch. G.*, t. t. 16, p. 996.

chromique en milieu acétique, soit par réduction ménagée de la piperbenzoïne (10).

c) *Aldéhyde pipéronylphénylacétique.* — Cette substance a été obtenue par déshydratation du pipéronylphényléthanediol; régénérée de sa combinaison bisulfitique, elle distille à 214-215° sous 14 mm.; elle fournit une semicarbazone fusible à 172°. Pour fixer sa constitution nous l'avons traitée par la potasse alcoolique à 25 0/0; nous avons isolé une substance neutre que nous avons oxydée par l'acide chromique en milieu acétique; le produit d'oxydation, fusible à 49° a été purifié et identifié à la pipéronylphénylcétone, fusible à 52°, qu'on obtient par oxydation chromique de l'alcool correspondant, le pipéronylphénylcarbinol (F. 46-47°), préparé lui-même avec de très mauvais rendements par action du bromure de magnésium phényle sur le pipéronal.

III. — Tolylphényléthanediol et pipéronylphényletuanediol.


$CH^3C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^5$ (XI et XII)


$CH^2O^2C^6H^3.CHOH.CHOH.C^6H^5$ (XIII).

1° *Préparation.* — Ces glycols ont été préparés par saponification des dérivés diacétylés correspondants obtenus eux-mêmes par action de l'acétate de sodium en milieu acétique sur les dibromures correspondants. L'un des isomères de la paraméthylhydrobenzoïne a été obtenu à la fois par la méthode décrite ci-dessus et par hydratation de l'oxyde de tolyl-1-phényl-2-éthylène.

a) *Tolylphényléthanediol. Syn.: paraméthylhydrobenzoïne.* — Il nous a été possible d'isoler les deux glycols stéréoisomères à partir des deux diacétates stéréoisomères préparés à partir du mélange des dibromures correspondants.

Le dibromure de tolylphényléthylène a été obtenu par action du brome (2 molécules) dissous dans le tétrachlorure de carbone sur une molécule de dérivé éthylénique dissous dans quatre fois son poids de tétrachlorure de carbone. Le dibromure est recristallisé dans le benzène et fond à 173-174°. C'est probablement un mélange des deux diastéréoisomères; en effet, par chauffage avec de l'acide acétique en présence d'acétate de sodium anhydre au bain d'huile à reflux, on transforme ces dibromures en diacétates stéréoisomères dont l'un est liquide et l'autre solide; après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole, celui-ci fond à 79-80°. Chacun de ces diacétates est saponifié par chauffage au bain-marie avec trois fois son poids de potasse alcoolique à 20 0/0. Ils fournissent respectivement les glycols correspondants que nous avons désignés arbitrairement α (XI) et β (XII); ce dernier est fourni par le diacétate liquide et l'autre par le diacétate cristallisé; leurs points de fusion et leurs analyses sont donnés dans le tableau ci-après. L'hydratation de l'oxyde de tolyl-1-phényl-1-éthylène par chauffage à l'ébullition avec de l'eau légèrement acidulée, fournit uniquement l'isomère β fusible à 128-129°.

(10) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 287.

b) *Pipéronylphényléthanediol. Syn. : Méthylènedioxyhydrobenzoïne.* — Il ne nous a été possible d'isoler qu'un seul des deux diastéréoisomères possibles. Ce glycol (XIII) est préparé comme les glycols précédents, soit par saponification en milieu alcoolique en présence de potasse du diacétate ($Eb_{23} = 235$-$242°$) préparé par action de l'acétate de sodium sur le dibromure fusible à 186-187°, soit encore par saponification directe du dibromure. Le point de fusion et l'analyse de ce glycol sont donnés dans le tableau suivant.

		Analyses		
A. *Série tolylique.*	Pts de fusion	Trouvé		Calculé
(XI)–$CH^3.C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^5$.......... α-Tolylphényléthanediol.	94-95°	C 0/0	78.1	78.94
		H 0/0	6.99	7.01
(XII)–$CH^3.C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^5$......... β-Tolylphényléthanediol.	128-129°	C 0/0	78.7	78.94
		H 0/0	7.4	7.01
B. *Série pipéronylique.*		C 0/0	66.9	69.7
(XIII)–$CH^2O^2C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^5$....... Pipéronylphényléthanediol.	92-93°	H 0/0	5.04	5 44

2° *Déshydratation des glycols.* — La déshydratation des glycols ci-dessus a été effectuée par chauffage de ces substances pendant deux ou trois heures avec dix fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0.

a) *α et β-tolylphényléthanediols.* — Les deux glycols stéréoisomères ont fourni comme unique produit de déshydratation, le tolylphénylacétaldéhyde (V).

b) *Pipéronylphényléthanediol.* — La déshydratation sulfurique fournit à côté du pipéronylacétaldéhyde (VIII) la pipéronylacétophénone (X) : la formation de cette cétone montre que l'oxhydryle éliminé est au voisinage du pipéronyle et par conséquent la capacité affinitaire de celui-ci l'emporte sur celle du phényle.

2e Partie. — Comparaison indirecte du tolyle et du pipéronyle par rapport a deux méthyles.

I. — Tolyldiméthyléthylène et pipéronyldiméthyéthylène. Syn. : Tolyl-1-méthyl-2-propène-1.2 ; pipéronyl-1-méthyl-2-propène-1.2.



$$CH^3.C^6H^4.CH : C(CH^3)^2 \ (XV) \qquad CH^2O^2C^6H^3.CH : C(CH^3)^2 \ (XVII)$$

Ces deux dérivés éthyléniques ont été préparés par déshydratation des alcools secondaires correspondants (XIV et XVI) obtenus, le premier (XIV), par réduction de la tolylisopropylcétone (11), le second (XVI) par action du bromure de magnésium isopropyle sur le pipéronal.

La déshydratation de ces alcools secondaires s'effectue par simple distillation à la pression ordinaire, en présence ou non de ponce sulfurique. Dans l'un des cas, celui de la déshydratation du pipéronyl-1-méthyl-2-propanol, alcool qu'il n'est d'ailleurs pas possible d'isoler à l'état absolument pur, on obtient à côté du dérivé

(11) Claus, *Journ. . prakt. Chem.*, 1892, (2), t. 46, p. 480.

éthylénique (XVII) un produit cristallisé qui est constitué, comme le prouvent son analyse centésimale et sa cryoscopie, par un dimère $(C^{11}H^{12}O^2)^2$; la proportion de ce dimère augmente lorsque la déshydratation de l'alcool est faite en présence de ponce sulfurique.

A. *Série du tolyldiméthyléthylène.*	Pts d'ébullition Densités-indices de réfract.	Analyses Trouvé		Analyses Calculé
(XIV)-$CH^3.C^6H^4.CHOH.CH(CH^3)^2$ .... Tolyl-1-méthyl-2-propanol-1.	Eb_{33} = 145-147°	»		»
(XV)-$CH^3.C^6H^4.CH : C(CH^3)^2$ (12)........... Tolyldiméthyléthylène.	Eb. = 208-210° D^0 = 0.909 N^D = 1.5325	C 0/0	90.2	90.41
		H 0/0	9.71	9.58
B. *Série du pipéronyldiméthyléthylène.*				
(XVI)-$CH^2O^2.C^6H^3.CHOH.CH(CH^3)^2$ .... Pipéronylméthyl-2-propanol-1.		»		»
(XVII)-$CH^2O^2.C^6H^3.CH : C(CH^3)^2$........... Pipéronyldiméthyléthylène.	Eb_{10} = 134-135°	C 0/0	74.5	75
		H 0/0	6.91	6.82
(XVIII)-$(C^{11}H^{12}O^2)^2$ P.M. = 352........... Dimère du précédent. Cryoscopie P.M. = 361, 357, 356.	F. 127-128°	C 0/0	74.3	75
		H 0/0	6.86	6.82

Les deux dérivés éthyléniques (XV et XVII) ont été soumis, d'une part, à l'action de l'acide perbenzoïque qui a fourni les deux oxydes d'éthylène correspondants dont on a étudié l'isomérisation ; d'autre part, à l'action de l'acide hypoiodeux qui a conduit, dans les deux cas, à une seule iodhydrine ; la structure de celle-ci a pu être établie grâce à sa transformation par le nitrate d'argent en un produit aldéhydique résultant d'une transposition semihydrobenzoïnique.

Avant d'aborder cette étude qui comprend également celle des glycols correspondants et de leur déshydratation, nous avons tenu pour faciliter notre exposé et éviter les redites à rassembler en deux tableaux les constantes des produits auxquels les diverses

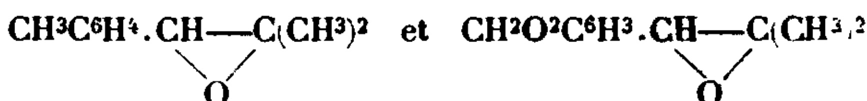
Constantes des produits aldéhydiques ou cétoniques susceptibles de se former dans les réactions étudiées, dans ce mémoire (2e partie).

A. *Série tolylique.*	Pts d'ébullition Densités-Indices de réfract.	Pts de fusion des dérivés cristallisés	Dosage d'azote Trouvé N 0/0	Dosage d'azote Calculé N 0/0
(XIX)-$CH^3C^6H^4(CH^3)^2C.CHO$ (13)...... Tolyl-2-méthyl-2-propanal.	Eb_{14} = 192° Eb_{760} = 220-225° D_0^4 = 0.962	Semicar. 171-172°	»	»
(XX)-$CH^3C^6H^4(CH^3)CH.CO.CH^3$ (14)... Tolyl-2-butanone-3.	Eb_{13} = 114-118°	Semicar. 183-184° Oxime 58-70°	»	»
(XXI)-$CH^3C^6H^4CO.CH(CH^3)^2$ (15)...... Paraméthylbenzoylisopropane.	F. 235°-236°	Oxime 92°	»	«
B. *Série pipéronylique.*				
(XXII)-$CH^2O^2C^6H^3(CH^3)^2C.CHO$....... Pipéronyl-2-méthyl-2-propanal.	Eb_{12} = 148-150° N^D = 1.537 D_{18} = 1.179	Semicar. 184-185° Oxime 90-91°	16.77	16.86
(XXIII)-$CH^2O^2C^6H^3(CH^3)CH.CO.CH^3$ .. Pipéronyl-2-butanone-3.	Eb_{12} = 150° D_{13} = 1.223 N_{13} = 1.537	Semicar. 179-180°	16.93	16.86

(12) Zeltner, *Journ. Phys. Chim. russe*, 1902, t. 34, p. 125.
(13) v. Auwers, *D. ch. G.*, 1926, t. 49, p. 2395.
(14) Darzens, *C. R.*, 1901, t. 141, p. 767.
(15) Claus, *loc. cit.*

réactions transpositrices ci-dessus envisagées peuvent donner lieu : nous y avons joint pour la série tolylique les constantes physiques de la tolyl-1-isopropylcétone (XXI) qui a été préparée par oxydation de l'alcool correspondant et qui se montre nettement différente de son isomère cétonique (XX).

II. — Oxyde de tolyldiméthyléthylène et Oxyde de pipéronyldiméthyléthylène. Leur isomérisation.



Préparation. — Ces oxydes d'éthylène ont été obtenus avec des rendements de 60 à 80 0/0 en soumettant les dérivés éthyléniques ci-dessus à l'action de l'acide perbenzoïque, suivant les indications données dans le mémoire précédent. Dans le cas du pipéronyle, l'oxyde d'éthylène s'isole difficilement à l'état pur, car le plus souvent il se produit en même temps que cet oxyde soit son produit d'isomérisation, soit le dérivé monobenzoylé du glycol correspondant dont on peut par saponification régénérer le glycol (XXVII) $CH^2O^2C^6H^3.CHOH.COH(CH^3)^2$ fusible à 107°, substance qui a d'ailleurs été préparée synthétiquement par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le pipéronylglycolate d'éthyle comme il sera décrit plus loin. Les constantes et les analyses ainsi obtenues sont mentionnées ci-après.

	Pts d'ébullition Indices de réfraction	Analyses Trouvé		Analyses Calculé
(XXIV)-$CH^3C^6H^4.CH—C(CH^3)^2$ (O) .... Oxyde de tolyldiméthyléthylène.	Eb_{17} = 120-123°	C 0/0	81.58	81.48
	N_D^{20} = 1.506	H 0/0	8.76	8.64
(XXV)-$CH^2O^2C^6H^3.CH—C(CH^3)^2$ (O) .... Oxyde de pipéronyldiméthyléthylène.	Eb_{12} = 140-145°	C 0/0	68.49	68.74
	N_D^{18} = 1.531	H 0/0	5.95	6.24

Isomérisation. — Tandis que l'oxyde de tolyldiméthyléthylène (XXIV) ne s'isomérise qu'en présence de chlorure de zinc anhydre, l'oxyde de pipéronyldiméthyléthylène (XXV) s'isomérise très facilement par simple distillation à la pression ordinaire ce qui montre l'influence plus marquée qu'exerce le radical pipéronyle sur la stabilité de l'oxygène pontal. Pour ces deux oxydes, la rupture de la liaison oxydique s'effectue du côté du radical aromatique et elle est suivie dans les deux cas de la migration d'un méthyle avec formation de la cétone $Ar(CH^3)CH.CO.CH^3$. L'une d'elles, la tolyl-2-butanone-3, avait déjà été préparée par voie synthétique, par Darzens, et nous avons pu l'identifier facilement. Pour l'identification de l'autre nous avons dû préparer la pipéronyl-2-butanone-3 et pour cela méthyler la pipéronylacétone $CH^2O^2C^6H^3.CH^2.CO.CH^3$ obtenue elle-même à partir du dérivé benzoylé du glycol correspondant à l'isosafrol, dont la préparation et la transformation en cétone sont décrites ci-après.

Oxydation perbenzoïque de l'isosafrol. — A 30 gr. d'isosafrol, on ajoute une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 3 gr. d'oxygène actif. Lorsque tout l'oxygène est fixé, on neutralise la solution chloroformique par de la soude diluée, on sèche sur du sulfate de sodium puis on évapore le chloroforme au bain-marie. Le résidu est distillé dans le vide, il se produit une décomposition avec libération d'acide benzoïque et formation d'une substance qui distille à 158° sous 15 mm.; cette substance se combine au bisulfite de sodium et fournit une semicarbazone fusible à 157°. C'est la pipéronylacétone déjà décrite. Ces résultats montrent que dans l'oxydation perbenzoïque de l'isosafrol il se forme vraisemblablement, à côté de l'oxyde de l'isosafrol, le dérivé benzoylé du glycol correspondant, lequel se décompose par distillation dans le vide en fournissant la pipéronylacétone.

Méthylation de la pipéronylacétone : formation de pipéronyl-2-butanone-3. — A 17 gr. de pipéronylacétone dissous dans l'éther, on ajoute 4 gr. d'amidure de Na puis, lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé et après refroidissement, 15 gr. d'iodure de méthyle. On chauffe au bain-marie, puis on décompose par l'eau et on épuise à l'éther; les éthers séchés sur du sulfate de sodium anhydre sont évaporés au bain-marie. Le résidu est constitué par la *pipéronyl-2-butanone-3* qui distille à 150° sous 12 mm. $D_{15} = 1,223$, $N_D^{15} = 1.537$ et fournit une semicarbazone fusible à 179-180°.

Nous avons soumis cette cétone à une nouvelle méthylation de façon à préparer la pipéronyl-2-méthyl-2-butanone-3 qu'on peut d'ailleurs obtenir d'emblée par la réaction ci-dessus en doublant les quantités d'amidure et d'iodure de méthyle.

Méthylation de la pipéronyl-2-butanone-3 : formation de pipéronyl-2-méthyl-2-butanone-3. — A 10 gr. de pipéronyl-2-butanone-3 dissous dans l'éther, on ajoute 2 gr. d'amidure de Na, puis lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé et après refroidissement 8 gr. d'iodure de méthyle. On chauffe au bain-marie, puis on décompose par l'eau. Les eaux sont épuisées à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de sodium anhydre puis distillés au bain-marie. Le résidu est constitué par la *pipéronyl-2-méthyl-2-butanone-3* qui distille à 164° sous 17 mm. ($N_D^{15} = 1,526$; $D_{15} = 1,232$) et fournit une semicarbazone fusible à 217°.

Analyse. — Subst., 0gr,1325; H^2O, 0gr,074; CO^2, 0gr,336; C 0/0, 69,21; H 0/0, 6,2. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^3$: C 0/0, 69,8; H 0/0, 6,7.

On obtient cette cétone tout aussi facilement par méthylation directe de la pipéronylacétone à condition d'employer une quantité suffisante de réactif. On peut opérer comme il suit : à un mélange de 17 gr. de pipéronylacétone et 8 gr. d'amidure de sodium, on ajoute 30 gr. d'iodure de méthyle ou encore la quantité théorique de sulfate de méthyle ; en opérant comme ci-dessus on isole d'emblée le produit diméthylé.

Nous tenons à insister sur la facilité avec laquelle il est possible d'obtenir cette pipéronyl-2-méthyl-2-butanone à partir de la pipéronylacétone alors que la méthylation correspondante de la phé-

nylacétone est beaucoup plus difficile; la simple substitution d'un pipéronyle au phényle rend donc les hydrogènes voisins plus mobiles.

III. — Iodhydrines dérivées du tolyldiméthyléthylène et du pipéronyldiméthyléthylène.



$CH^3.C^6H^4.CHOH.CI(CH^3)^2$ et $CH^2O^2C^6H^3.CHOH.CI(CH^3)^2$

Les dérivés éthyléniques décrits plus haut sont dissous dans l'éther aqueux et additionnés peu à peu en présence d'oxyde de mercure, de deux molécules d'iode. Quand la réaction est terminée, on sépare l'iodure mercurique formé et on obtient une solution éthérée contenant l'iodhydrine. On lave avec un peu d'eau renfermant de l'iodure de potassium et de l'hyposullite de sodium. Les éthers décantés et lavés versés sur une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent. On laisse le liquide en contact pendant 24 heures en agitant fréquemment. Après s'être assuré que la solution éthérée n'est plus susceptible de laisser précipiter de l'iodure d'argent, on décante les éthers, on les sèche et on les évapore. Le résidu est distillé dans le vide ; on obtient ainsi un produit qu'on transforme en dérivé cristallisé (semicarbazone ou oxime), dont on régénère ultérieurement une substance pure qu'on caractérise comme un aldéhyde formé par transposition semihydrobenzoïnique.

1° *Structure de l'iodhydrine dérivée du tolyldiméthyléthylène.* — Après avoir fait agir le nitrate d'argent sur cette iodhydrine dans les conditions décrites ci-dessus, on obtient un résidu qui est constitué par le méthyl-2-tolyl-1-propanal (XIX); celui-ci a été identifié en traitant sa solution hydroalcoolique par l'oxyde d'argent qui le transforme en acide diméthyltolylacétique F. 68° qui possède le même nombre d'atomes de carbone que l'aldéhyde lui-même comme le prouve son analyse. Cet aldéhyde est transformé sous l'action de l'acide sulfurique concentré en tolyl-2-butanone-3 (XX).

Analyse. — Subst., 0gr,142 ; CO^2, 0gr,385; H^2O, 0gr,103 ; C 0/0, 73,9; H 0/0, 8,04. — Calculé pour : $C^{11}H^{14}O^2$: C 0/0, 74,15 ; H 0/0, 7,86.

Il ressort de ces résultats que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur le tolyl-1-méthyl-2-propène l'iode se fixe sur le carbone disubstitué alors que l'oxhydryle se place sur le carbone voisin du radical aromatique en fournissant l'iodhydrine $CH^3.C^6H^4.CHOH.CI(CH^3)^2$, l'enlèvement de IH par le nitrate d'argent est suivi de la migration du radical paratolyle qui vient prendre la place de l'iode.

2° *Structure de l'iodhydrine dérivée du pipéronyldiméthyléthylène.* — Sous l'action du nitrate d'argent cette iodhydrine se transforme en méthyl-2-pipéronylpropanal dont nous avons prouvé le caractère aldéhydique en l'oxydant en milieu hydroalcoolique par l'oxyde d'argent fraîchement préparé, ce qui fournit l'acide diméthylpipéronylacétique (fusion 114-115°) dont l'analyse confirme la formule et qui donne une amide fusible à 149-150°.

Analyse. — Subst., 0gr,130 ; CO^2, 0gr,305; H^2O, 0gr,0701; C 0/0, 63,9; H 0/0, 5,9. — Calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$: C 0/0, 6,34 ; H 0/0, 5,76.

Ces résultats permettent de conclure que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur le pipéronyl-1-méthyl-2-propène, l'iode se fixe sur

le carbone disubstitué alors que l'oxhydryle se place sur le carbone voisin du radical aromatique en fournissant exclusivement l'iodhy drine $CH^2O^2C^6H^3.CHOH.CI(CH^3)^2$, l'enlèvement de IH est suivi de la migration du radical pipéronyle.

IV. — Tolyldiméthylglycol et pipéronyldiméthylglycol.

Leur déshydratation par l'acide sulfurique dilué ou concentré.


$CH^3C^6H^4.CHOH.COH(CH^3)^2$ (XXVII)


$CH^2O^2C^6H^3.CHOH.COH(CH^3)^2$ (XXIX)

Ces deux glycols ont été préparés par action de 4 molécules d'iodure de magnésium méthyle sur une molécule de tolylglycolate d'éthyle ou de pipéronyl-1-glycolate d'éthyle (XXVI et XXVIII). Quant à ces deux esters, ils ont été eux-mêmes préparés par deux méthodes différentes (voir ci-après).

1° *Préparation du tolylglycolate d'éthyle* (16). — Cette substance a été préparée par estérification de l'acide correspondant obtenu lui-même par saponification du trichlorométhyltolylcarbinol comme il est dit ci-dessous.

a) *Trichlorométhyl-p-tolyl-carbinol.* — Cet alcool s'obtient suivant la méthode d'Hébert (17) par condensation du chloral et du toluène avec le chlorure d'aluminium. Comme cette condensation doit se faire avec des produits très soigneusement rendus anhydres, on sèche primitivement le toluène sur le sodium et on distille l'hydrate de chloral quelques minutes avant de s'en servir. On introduit peu à peu le chlorure d'aluminium par petites portions dans un mélange de chloral et de toluène, refroidis à 0°. Afin d'améliorer les rendements nous avons employé un excès de toluène, environ 12 fois le poids du chloral utilisé. L'introduction du chlorure d'aluminium dure environ deux heures si l'on a employé 100 gr. de chloral anhydre. Peu à peu le liquide devient brun foncé et on laisse reposer 24 heures à la température ambiante. On verse alors dans un abondant volume d'eau et on entraîne l'excès de toluène à la vapeur. Le trichlorométhyltolylcarbinol a été décrit par Iositch (18) (F. 61°,5), puis par Dinesmann F. 63-64° (19). Nous n'avons jamais pu obtenir cette substance à l'état cristallisé mais nous l'avons cependant identifiée à l'alcool de Dinesmann car nous avons obtenu le même acétate fusible à 107°.

D'autre part, nous avons isolé dans cette réaction un deuxièm composé chloré cristallisé fusible à 88-90° dont nous n'avons pu déterminer la composition exacte. Cependant nous avons remarqué que la proportion de cette substance diminuait lorsque nous opérions en milieu plus dilué.

(16) Cette préparation a été effectuée par M. Hostatter, un de nos collaborateurs décédé, à la mémoire duquel nous rendons hommage.
(17) Hébert, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. **27**, p. 45.
(18) Iositch, *J. Soc. Phys. Chim. Rus.*, 1906, t. **34**, p. 96.
(19) Dinesmann, Thèse Doctorat Université, Paris, 1909.

b) *Saponification du trichlorotolylcarbinol.* — La saponification du trichlorotolylcarbinol doit normalement conduire à l'acide *p*-tolylglycolique, mais comme l'a montré Hébert, il se produit en même temps un dédoublement en aldéhyde paratoluique et en chloroforme.

Comme nous désirions préparer l'acide dont nous devions utiliser l'ester, nous avons effectué diverses expériences de saponification pour améliorer les rendements, nous avons employé successivement à cet effet la soude alcoolique à 30, à 35 et à 40 0/0, mais le rendement le plus favorable a été obtenu en opérant avec une solution concentrée de carbonate de sodium ou mieux en présence d'un excès de carbonate de sodium solide et en faisant passer un courant de vapeur d'eau. L'aldéhyde paratoluique et le chloroforme sont entraînés et il reste dans le ballon une solution de *p*-tolylglycolate de sodium.

La purification de l'acide correspondant a été réalisée en le faisant passer plusieurs fois à l'état de sel. On obtient ainsi un acide paratolylglycolique ayant un point de fusion bien défini : 144–145°. A côté de cet acide, nous avons isolé un corps fusible à 75-77° contenant du chlore dont la constitution n'a pas été établie. Nous avons obtenu un rendement en acide alcool variant entre 40 et 45 0/0 alors que le rendement indiqué dans la littérature ne dépassait jamais 28 0/0 ; quant à l'aldéhyde toluique, il a été obtenu avec un rendement de 12 à 15 0/0 alors que Hébert obtenait 27 0/0.

2° *Préparation du pipéronylglycolate d'éthyle.* — Cette substance a été obtenue par hydrolyse du chlorhydrate d'aminoéther qui se forme par action de l'acide chlorhydrique sur une solution éthéro-alcoolique anhydre de la cyanhydrine du pipéronal (XXVIII).

3° *Préparation du tolyl- et du pipéronyldiméthylglycol.* — Ces deux glycols ont été obtenus avec des rendements variant de 60 à 80 0/0 en faisant agir à la manière habituelle 4 molécules d'iodure de magnésium méthyle sur les esters arylglycoliques correspondants. Ils sont constitués par des solides qui cristallisent dans l'alcool. Leurs constantes physiques et celles des esters dont ils dérivent est donnée dans le tableau ci-dessous.

	Pts d'ébullition et de fusion	Analyses		
			Trouvé	Calculé
A. *Série tolylique.*				
(XXVI)-$CH_3C_6H_4.CHOH.CO_2C_2H_5$ .... Tolylglycolate d'éthyle.	Eb_{18} = 155-158° F. 76°		»	»
(XXVII)-$CH_3.C_6H_4.CHOH.COH(CH_3)_2$ (20).. Tolyldiméthylglycol.	F. 55-60°		»	»
B. *Série pipéronylique.*				
(XXVIII)-$CH_2O_2.C_6H_3.CHOH.CO_2C_2H_5$ (21) .. Pipéronylglycolate d'éthyle	F. 70-71°		»	»
(XXIX)-$CH_2O_2.C_6H_3$ $CHOH.COH(CH_3)_2$ ...... Pipéronyldiméthylglycol.	F. 107-108°	C 0/0	61.33	60.8
		H 0/0	6.4	6.90

4° *Déshydratation du tolyl- et du pipéronyldiméthylglycol.* — La déshydratation des deux glycols obtenus ci-dessus a été effectuée

(20) Auwers, *D. ch. G.*, 1916, t. 49, p. 283.
(21) Barger et Erwins, *Journ. chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 552.

de différentes manières et les résultats obtenus sont différents suivant le déshydratant employé. Nous décrirons successivement les divers procédés employés pour procéder à cette déshydratation.

a) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 20 0/0.* — Les glycols sont chauffés à l'ébullition avec 20 fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Les produits de déshydratation sont épuisés à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de sodium anhydre puis évaporés. Le résidu est distillé dans le vide.

α) *Déshydratation du tolyldiméthylglycol.* — L'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 sur le tolyldiméthylglycol fournit à côté du tolylméthylpropanal (XIX), décrit ci-dessus, un produit à point d'ébullition élevé et qui cristallise par refroidissement. L'analyse, la détermination du poids moléculaire et les produits de transformation de cette substance nous ont permis de la considérer comme *l'oxyde diéthylénique* correspondant; cet oxyde distille à 180° sous 20 mm.; après recristallisation dans l'alcool, il fond à 62°. Traité par l'acide sulfurique concentré, il se transforme en tolyl-2-butanone-3 (XX).

Analyse. — Subst., 0gr,176; CO^2, 0gr,5225; H^2O, 0gr,141; C 0/0, 80,9 H 0/0, 8,89. — Calculé pour $C^{22}H^{28}O^2$: C 0/0, 81,48; H 0/0, 8,64.

Cryoscopie. — Subst., 0gr,2765; benzène, 16gr,3906; abaissement du point de fusion, 0,29; poids moléculaire, 295. — Calculé ponr $C^{22}H^{28}O^2$: 302.

β) *Déshydratation du pipéronyldiméthylglycol.* — L'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 sur le pipéronyldiméthylglycol a fourni à côté du pipéronylméthylpropanal (XXII) un liquide très épais à point d'ébullition élevé que nous croyons être *l'oxyde diéthylénique du pipéronyldiméthyléthylène*; il distille vers 250-260° sous 12 mm.; à la pression ordinaire, il se décompose vers 300° et fournit une substance dont la semicarbazone fusible à 180° a été identifiée avec celle de la pipéronyl-2-butanone-3 (XXIII).

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré à 66° B.* — Le mode opératoire utilisé est le suivant: on ajoute par petites fractions le glycol à de l'acide sulfurique concentré maintenu entre 0 et 5°. On laisse le tout en contact pendant environ 1 heure. Le glycol se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant. On verse dans un excès d'eau glacée et on épuise à l'éther. Les éthers sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Le résidu est distillé dans le vide.

α) *Déshydratation du tolyldiméthylglycol.* — Dans les conditions ci-dessus décrites, le tolyldiméthylglycol fournit un produit cétonique qui a été identifié avec la *p*-tolyl-2-butanone-3 (XX). Le mécanisme de la formation semipinacolique de cette cétone a été discuté dans notre deuxième mémoire introductif (voir ce *Bull.*, p. 1606).

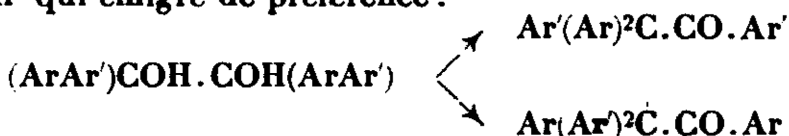
β) *Déshydratation du pipéronyldiméthylglycol.* — Il ne nous a pas été possible de déshydrater ce glycol par action de l'acide sulfurique concentré car même en faisant varier les conditions expérimentales et en utilisant un acide sulfurique refroidi à —20° et en réduisant le temps de contact à 2 ou 3 minutes, nous avons toujours obtenu une résinification complète du produit initial.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 139. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. — IX. Aptitudes migratrices comparées de divers radicaux cycliques déduites des réactions de déshydratation de quelques pinacones; par M. A. ORÉKHOFF et Max ROGER.

(2.9.1931.)

L'étude de la déshydratation des pinacones symétriques du type (ArAr')COH.COH(Ar.Ar') qui conduit, comme on le sait par transposition pinacolique, à des cétones dissymétriques, permet de déterminer d'une façon certaine quel est celui des deux radicaux Ar et Ar' qui émigre de préférence :



De nombreux travaux ont été effectués dans cette voie et, d'une façon générale, ils ont permis de conclure que les aptitudes migratrices des radicaux cycliques substitués, *p*-chlorophényle (1), *p*-tolyle (2), anisyle (3), diphényle (4) et naphtyle (5), sont supérieures à celles du radical phényle. Les résultats obtenus dans ces divers cas permirent d'admettre, tout au moins pour cette réaction particulière, que les aptitudes migratrices des radicaux ci-dessus vont de pair avec les capacités affinitaires; ce sont, en effet, les radicaux à fortes capacités affinitaires qui émigrent de préférence et le plus souvent d'une manière exclusive.

Dans le but d'appliquer ces réactions à l'étude d'autres radicaux, nous avons préparé deux pinacones symétriques dans lesquelles Ar est un radical phényle tandis que Ar' est, soit un radical 2.4-diméthoxyphényle, soit un radical vératryle ou 3.4-diméthoxyphényle et nous avons examiné avec soin leurs produits de déshydratation (6). La détermination de la structure des pinacolines ainsi formées nous a permis de conclure que les aptitudes migratrices des radicaux 2-4-diméthoxyphényle et 3.4-diméthoxyphényle sont supérieures à celles du phényle. Une conclusion analogue a pu être faite en ce qui concerne le radical vératryle dans l'étude de la désamination de la phénylvératryléthanolamine qui conduit à la vératrylacétophénone (7). Toutefois la comparaison avec les capacités affinitaires n'est pas possible car celles-ci n'ont pas été déterminées pour les radicaux étudiés ici. Tout au plus peut-on dire que ces capacités affinitaires sont vraisemblablement supé-

(1) MONTAGNE, *Rec. Tr. Ch. P.-B*, 1907, t. 26, p. 269.

(2) THÖRNER et ZINCKE, *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1474 et 1878; t. 11, p. 65 et 1396. — ACREE, *Am. chem. Journ.*, 1905, t. 27, p. 189.

(3) M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1925, t. 37, p. 43.

(4) GOMBERG et BACHMAN, *Am. chem. Journ.*, 1927, t. 49, p. 250.

(5) BACHMAN et SLANKLAND, *Am. chem. Journ.*, 1929, t. 51, p. 307.

(6) Les détails expérimentaux concernant la préparation des pinacones et l'identification des pinacolines ont été donnés dans la thèse de doctorat ès sciences physiques (Paris 1929) de M. Max Roger.

(7) TIFFENEAU, ORÉKHOFF et ROGER, ce *Bulletin*, 1931, p. 1757.

rieures à celle du phényle, d'une part pour ce qui concerne le radical disubstitué en 2.4 parce que ces deux positions de substitutions déterminent généralement de fortes capacités affinitaires; d'autre part, pour le radical vératryle substitué en 3.4 parce que pour le pipéronyle qui est également substitué en 3.4 les capacités affinitaires sont très supérieures à celle du phényle et se rapprochent même de celle de l'anisyle.

L'étude expérimentale exposée dans ce mémoire comprend : 1° La réduction des cétones Ar.CO.Ar′ qui peut donner lieu à la fois aux benzhydrols correspondants, aux pinacols (ArAr′).COH.COH.(Ar′Ar) et à leurs produits de déshydratation les pinacolines qu'il a fallu séparer avec soin; 2° la détermination de la structure des pinacolines par identification de leurs produits de scission au moyen de la potasse alcoolique; 3° la préparation des dérivés du triphénylméthane qui ont servi à l'identification des produits de scission des pinacolines.

I. — Réduction des cétones Ar.CO.Ar′.

Nous avons réduit deux cétones la 2.4-diméthoxybenzophénone et la 3.4-diméthoxybenzophénone. Cette réaction est effectuée de la façon suivante : On dissout la cétone dans une quantité suffisante d'acide acétique et on ajoute de la poudre de zinc en chauffant au bain-marie. La solution acide est étendue d'eau; un précipité se forme que l'on essore et qu'on soumet à des cristallisations successives dans l'alcool alin d'isoler les produits formés.

1° *Réduction de la 2.4-diméthoxybenzophénone.* — Dans la réduction de cette cétone il nous a été possible d'isoler deux substances, l'une fusible à 192-193°, l'autre à 148-149°. Le produit fusible à 192-193° a été identifié directement avec la 2.4.2′.4′-tétraméthoxydiphényl-1.2-éthanediol préparé par action de l'iodo-1-diméthyl-2.4-résorcine magnésium sur le benzile. D'ailleurs par déshydratation cette pinacone fournit un produit fusible à 148-149° semblable au second produit isolé dans la réduction produit qui a été identifié à la di-(2.4-diméthoxyphényl) phénylacétophénone (II) (voir ci-dessous).

2° *Réduction de la 3.4-diméthylbenzophénone.* — Dans cette réaction il ne nous a été possible d'isoler que la pinacolone, la di-(3.4-diméthoxyphényl)-phénylacétophénone ou divératrylphénylacétophénone (III).

Nous donnons dans le tableau suivant les constantes physiques ainsi que les analyses des produits qu'il nous a été possible d'isoler dans les deux séries :

	Pt de fusion		Analyse Trouvé	Analyse Calculé
(I)-[2.4(CH³O)².C⁶H³(C⁶H⁵)COH]² .... 2.4.2′.4′-Tétraméthoxydiphényl-1.2-diphényl-1.2-éthanediol.	F. 192-193°	C 0/0 H 0/0	73.8 6.26	74 6.17
(II)-[2.4-(CH³O)².C⁶H³]²(C⁶H⁵)C.CO.C⁶H⁵ .... Di-(2.4-diméthoxyphényl) phénylacétophénone.	F. 148-149°	C 0/0 H 0/0	76.7 5.99	76.9 5.98
(III)- [3.4-(CH³O)²C⁶H³]²(C⁶H⁵)C.CO.C⁶H⁵ .... Divératrylphénylacétophénone.	F. 120-121°	C 0/0 H 0/0	76.9 5.87	76.9 5.98

II. — Identification des pinacolines.

Les pinacolines qui ont été obtenues ci-dessus par réduction des benzophénones substituées ont été traitées de la manière suivante. Elles sont chauffées avec 10 fois leur poids de potasse alcoolique à 20 0/0 pendant 20 heures. Les eaux alcooliques sont jetées dans l'eau et épuisées à l'éther. Ces éthers séchés et distillés laissent cristalliser un produit neutre. Les eaux alcalines sont traitées par de l'acide sulfurique dilué et épuisées à l'éther et évaporées. Elles fournissent des produits acides et des produits neutres qui sont examinés ci-après.

1° *Etude des produits acides.* — Dans tous les cas, nous avons obtenu de l'acide benzoïque, ce qui prouvait que nous devions avoir affaire à des pinacolines de formule générale $C^6H^5(Ar)^2C$.$CO.C^6H^5$;

2° *Etude des produits neutres.* — a) *Pinacoline obtenue à partir de la 2.4-diméthoxybenzophénone.* Le produit de scission de la pinacoline a été identifié avec le 2.4.2'.4'-tétraméthoxytriphénylméthane, fusible à 121-122° (IV) et non au 2.4-diméthoxytriphénylméthane fusible à 124° (V), ce qui confirme le résultat précédent et montre que dans ce cas la pinacoline formée (II) possède la structure suivante: $[2.4(CH^3O)^2(C^6H^3]^2C^6H^5.C.CO.C^6H^5$.

b) *Pinacolone obtenue à partir de la 3.4-diméthoxybenzophénone.* Le produit de scission de la pinacoline isolé a été identifié avec le 3.4.3'.4'-tétraméthoxytriphénylméthane (VI) fusible à 121-122°. La pinacoline formée à partir de la 3.4-diméthoxybenzophénone est donc la divératrylphénylacétophénone (III).

III. — Préparation de quelques dérivés substitués du triphénylméthane.

Ces dérivés dont les constantes sont réunies dans le tableau suivant ont été préparés par réduction des carbinols correspondants, carbinols obtenus eux-mêmes par action des halogénures de magnésium alcoyle appropriés sur les benzophénones substituées.

	Pt de fusion	Analyse		
			Trouvé	Calculé
(IV)-$[2.4-(CH^3O)^2.C^6H^3]^2.CH.C^6H^5$.............. 2.4.2'.4'-Tétraméthoxytriphénylméthane (8).	F. 122°	C 0/0 H 0/0	5.3 6.31	75.8 6.59
(V)-$2.4-(CH^3O)^2.C^6H^3.CH.(C^6H^5)^2$.............. 2.4-Diméthoxytriphénylméthane (9).	F. 124°		»	»
(VI)-$[3.4-(CH^3O)^2.C^6H^3]^2.CH.C^6H^5$.............. 3.4.3'.4'-Tétraméthoxytriphénylméthane.	F. 121-124°	C 0/0 H 0/0	75.6 6.50	75.8 6.59

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

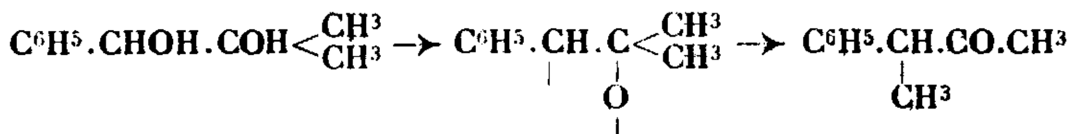
(8) Kaufmann et Kieser, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 2335.
(9) Kaufmann et Paunwitz, *Ibid.*, 1910, t. 43, p. 1210.

N° 140. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. X. Aptitudes migratrices comparées de divers radicaux cycliques déduites des réactions de désamination de quelques amino-alcools; par M. TIFFENEAU, A. ORÉKHOFF et Max ROGER.

(2.9.1931.)

On sait que la fonction aminée, envisagée soit dans les amines simples, soit dans les amines à fonctions multiples (aminoalcools, aminoacides) est susceptible de s'éliminer sous l'influence de l'acide azoteux; tantôt il y a remplacement du groupe aminé par un oxhydryle avec formation d'une fonction alcool (1); tantôt il y a élimination pure et simple, avec départ d'eau et d'azote aux dépens d'un hydrogène voisin, et formation d'un composé qui, dans le cas des amines simples est un dérivé éthylénique (2) et dans le cas des α-amino-alcools est le plus souvent un dérivé cétonique (3). Cette réaction à laquelle on a donné le nom de désamination est souvent accompagnée d'une transposition moléculaire (4) ayant pour effet de modifier la structure initiale, celle-ci pouvant, lorsqu'elle es ramifiée, devenir linéaire et réciproquement, ou encore, lorsqu'elle est cyclique, subir une extension ou une réduction du cycle (5).

Au point de vue de l'étude du mécanisme des transpositions, ces réactions de désamination, notamment celles effectuées avec des aminoalcools, présentent un intérêt tout particulier, non seulement parce qu'elles s'effectuent à basse température, comme toutes les désaminations par l'acide azoteux, mais surtout parce que l'élimination de l'azote a sûrement lieu sur le carbone aminé, tandis que dans la déshydratation des glycols correspondants, la place occupée par l'oxhydryle qui s'élimine a pu être discutée. C'est ainsi que dans la déshydratation dite semi-pinacolique on admet, comme le prouve la place de l'oxygène dans le produit de la réaction, que c'est l'oxhydryle secondaire et non le tertiaire qui s'élimine :



$$C^6H^5.CHOH.COH<^{CH^3}_{CH^3} \rightarrow C^6H^5.\underset{|}{CH}.\underset{\underset{|}{O}}{C}<^{CH^3}_{CH^3} \rightarrow C^6H^5.\underset{CH^3}{CH}.CO.CH^3$$

or un tel mécanisme peut être discuté, car la formation de la cétone formulée ci-dessus pourrait s'expliquer autrement.

Il importait donc de démontrer la réalité du mécanisme des réactions semipinacoliques, en ayant recours à des réactions autres que celles fournies par les glycols. C'est précisément ce qu'a réussi

(1) Linnemann, *Lieb. Ann.*, 1872, t. **161**, p. 43. — Freund et Hermann, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 195.

(2) Meyer, *D. ch. G.*, 1876, t. **9**, p. 535 et 1877; t. **10**, p. 135.

(3) Krassousky et Douda, *Journ. Soc. phys. chim. Russe,* 1907, t. **39**, p. 1061.

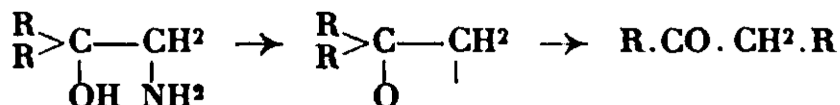
(4) Freund et Lenze, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 2150 et 2360. — Freund et Didermann, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 2692 et 1890; t. **23**, p. 189 et 2865.

(5) Kishner, *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, 1924, t. **125**, p. 844.

Mc Kenzie, en faisant agir l'acide azoteux sur des aminoalcools du type précédent, dans lesquels le groupe aminé occupe exactement la place de l'oxhydryle secondaire dont on pouvait dans le cas des glycols contester l'élimination. Cet auteur a pu ainsi constater que la réaction a bien lieu suivant le mécanisme indiqué ci-dessus et il a proposé logiquement de l'appeler « désamination semipinacolique » (6).

Depuis ces résultats, d'autres désaminations transpositrices, semipinacoliques ou non, ont été effectuées par Mc Kenzie (7), par Tiffeneau, par Bettzieche et leurs collaborateurs (8). Mc Kenzie notamment est parvenu à prouver d'une manière plus rigoureuse le mécanisme exposé ci-dessus en opérant sur des composés optiquement actifs dont le carbone asymétrique se trouvait, suivant ce mécanisme, conservé après la désamination, alors que pour l'autre mécanisme possible consistant dans l'élimination de N^2 et de H^2O sur un même atome de carbone, il devrait y avoir, tout au moins temporairement, disparition de l'asymétrie (9). Ainsi la transposition semipinacolique s'est trouvée amplement confirmée.

Les réactions de désamination que nous venons d'exposer n'ont été jusqu'à présent étudiées que sur des aminoalcools contenant le groupe NH^2 lié à un carbone secondaire. On pouvait s'attendre à ce que des aminoalcools contenant le groupe NH^2 lié à un carbone primaire dussent se comporter de même :



Or une observation déjà ancienne de Paal et Weidenkaff (10) semblait être en contradiction avec ces prévisions. En traitant par l'acide azoteux la 1.1-diphényléthanolamine $(C^6H^5)^2COH.CH^2.NH^2$, ces auteurs ont obtenu un corps cristallisé qu'ils ont cru pouvoir considérer comme l'oxyde de diphényléthylène dissymétrique. Nous avons pu constater que cette conclusion était erronée et que le produit en question était identique à la désoxybenzoïne, ce qui confirme nos prévisions concernant la désamination des aminoalcools dont le groupement NH^2 est fixé sur un carbone primaire. Nous nous trouvons donc ici en présence d'un type de transposition semipinacolique qui n'a jamais pu être réalisé dans la série des glycols et qui présente en outre l'intérêt de s'appliquer à des dérivés possédant deux radicaux également susceptibles d'émigrer

(6) Mc Kenzie et R. Roger, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 79; 1924, t. **125**, p. 844. — Mc Kenzie et Dennler, *ibid.*, 1924, t. **125**, p. 2105. — Mc Kenzie et R. Roger, *ibid.*, 1923, t. **123**, p. 79.

(7) Mc Kenzie *Journ. chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 283.

(8) Bettzieche, Thomas et Ehrlich, *Zeit. f. physiol.*, 1924, t. **140**, p. 279; 1925, t. **146**, p. 191, 197 et 226; 1926, t. **160**, p. 1 et 163. — Orékhoff et Max Roger, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 70. — Luck, *ibid.*, 1926, t. **180**, p. 145. — Tiffeneau et J. Lévy, *ibid.*, 1926, t. **181**, p. 971.

(9) Mc Kenzie, R. Roger et G. O. Willis, *Journ. chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 779. — Mc Kenzie et R. Roger, *Journ. chem. Soc.*, 1927, t. **131**, p. 571.

(10) Paal et Weidenkaff, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2062.

et dont le plus souvent un seul subit la migration, ce qui permet de comparer les aptitudes migratrices des deux radicaux.

Nous nous sommes proposé d'utiliser cette réaction transpositrice non plus pour approfondir l'étude du mécanisme de la réaction comme dans la plupart des recherches qui ont été effectuées dans cette voie, mais pour comparer, comme nous venons de le dire, les aptitudes migratrices de divers radicaux.

Une telle étude, qui n'a jamais été abordée dans les réactions de désamination, a déjà été entreprise dans diverses autres réactions transpositrices et elle a donné lieu jusqu'ici à des conclusions intéressantes quoique parfois paradoxales, tout au moins en ce qui concerne les rapports entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires des radicaux cycliques lorsqu'on les compare aux radicaux acycliques.

Nous avons consacré la plus grande partie de ce travail à ce problème en nous limitant à la comparaison des divers radicaux entre eux et considérés deux à deux.

Dans cette étude, nous nous sommes surtout attachés à comparer les aptitudes migratrices du radical phényle, d'une part, à celles de cinq radicaux monosubstitués, l'ortho- et le para méthoxyphényle, l'anisyle, l'ortho- et le para éthoxyphényle. d'autre part à celles de trois radicaux diméthoxyphénylés, le 2.4, le 2.5, le 3.4-(vératryle). A part le 2.5-diméthoxyphényle qui émigre moins bien que le phényle et le 2-méthoxyphényle dont l'aptitude migratrice est égale à celle du phényle, tous les autres radicaux, c'est-à-dire l'anisyle, l'ortho- et le para éthoxyphényle, le 2.4 et le 3.4-diméthoxyphényle et le vératryle se sont montrés émigrant plus facilement que le radical phényle.

Enfin nous avons comparé deux à deux l'anisyle au 2-méthoxyphényle et nous avons observé cette particularité curieuse que le 2-méthoxy-phényle émigre de préférence à l'anisyle alors que, par rapport au phényle, l'anisyle émigre plus facilement, et l'autre en proportions égales. Bien que ces résultats soient en contradiction avec ceux obtenu par Jeanne Lévy et Pernot concernant l'anisyle et l'orthométhoxyphényle, ce qui tient peut-être aux réactions elles-mêmes, une telle différence de comportement de l'anisyle par rapport au phényle et à l'orthométhoxyphényle mérite d'être soulignée tout particulièrement, car elle montre que les aptitudes migratrices des radicaux ne peuvent pas être considérées comme des propriétés constantes ni régulières, tout au moins dans des réactions de nature différente.

D'autre part, en ce qui concerne les rapports des aptitudes migratrices et des capacités affinitaires, bien que ces dernières ne soient pas établies pour tous les radicaux étudiés ici, on peut dire que par rapport au phényle les divers radicaux se classent d'après leurs aptitudes migratrices croissantes, sensiblement dans le même ordre que d'après leurs capacités affinitaires décroissantes.

La partie expérimentale de ce travail comprend: 1° la préparation des aminoalcools $(ArAr')COH.CH^2.NH^2$; 2° l'étude de leur désamination et l'isolement des substances ainsi obtenues; 3° l'identification des produits de désamination.

Les huit aminoalcools que nous avons préparés et dont les constantes sont réunies dans un tableau inséré un peu plus loin, ont été obtenus par une même méthode générale consistant dans l'action des halogénures de magnésiumaryle sur les aminoacétophénones de formule générale $Ar'COCH^2NH^2$, ceux-ci étant employés à l'état de chlorhydrates. On conçoit qu'en faisant varier Ar et Ar', on puisse réaliser un grand nombre d'aminoalcools du type $(ArAr')COH.CH^2NH^2$.

Pour l'exposé général de la préparation de ces aminoalcools on peut classer ceux-ci en deux groupes suivant qu'on fait agir les dérivés magnésiens ArMgX, soit sur les aminoacétophénones $C^6H^5.CO.CH^2.NH^2$ ce qui conduit à des aminoalcools dans lesquels l'un des aryles est un phényle $C^6H^5(Ar)C(OH)CH^2NH^2$, soit sur diverses aminoacétophénones substituées dans le noyau, $Ar.CO.CH^2.NH^2$, ce qui peut conduire aux mêmes aminoalcools si on emploie C^6H^5MgBr, ou à des aminoalcools ne contenant plus le radical phényle si on emploie un magnésien quelconque ArMgBr. Nous exposerons séparément pour chacun de ces groupes les divers stades de la préparation de ces aminoalcools.

1° *Action des halogénures de Mg aryle sur les aminoacétophénones :* formation d'aminoalcools (ArAr') $COH.CH^2NH^2$.

C'est par ce mode opératoire qu'ont été préparés les aminoalcools II, III, IV, V et VI. Nous décrivons ci-après les différents stades de cette préparation.

a) *Préparation des dérivés halogénés ArX.* — Diverses méthodes générales ont été employées. Le 2-iodo-anisol et le 2-iodophénétol ont été préparés à partir de la 2-anisidine et de la 2-phénétidine par diazotation suivant les procédés classiques; les rendements sont assez bons. Le bromophénétol a été préparé par action du Br sur le phénétol en solution dans le sulfure de carbone, ce qui n'offre aucune difficulté. L'iodo-1-diméthyl-2.4-résorcine et l'iodo-1-diméthyl-2.5-hydroquinone ont été préparés par action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur les éthers diphénoliques en solution dans l'alcool ordinaire; le rendement est sensiblement meilleur dans le cas de l'iodo-1-diméthyl-2.5-hydroquinone que dans le cas de l'iodo-1-diméthyl-2.4-résorcine.

b) *Préparation du chlorhydrate de l'aminoacétophénone.* — On part de l'acétophénone dont on prépare le dérivé isonitrosé qu'on réduit à l'aide du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique. On hydrolyse le chlorostannate obtenu.

c) *Action de l'halogénure d'arylmagnésium ArMg-X sur l'aminoacétophénone. Formation d'aminoalcools* $(Ar)(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$. — Pour préparer l'halogénure d'arylmagnésium on fait arriver peu à peu l'halogénure d'aryle sur du magnésium recouvert d'éther anhydre. Il y a intérêt à ne pas mettre trop d'éther et à amorcer la réaction avec un peu d'iodure d'éthyle. De plus, après addition de l'halogénure, il faut chauffer plusieurs heures au bain-marie. Après refroidissement on ajoute par petites portions et en remuant la masse par une agitation mécanique, le chlorhydrate de l'amino acétone bien sec et très finement pulvérisé. Après avoir ajouté tout le chlor-

hydrate, on chauffe au bain-marie pendant 8 heures. On décompose le complexe magnésien formé à l'aide d'eau glacée et d'acide chlorhydrique dilué. On épuise à l'éther la solution aqueuse. On iiltre. On alcalinise par addition d'ammoniaque et on isole comme d'habitude.

2° *Action des halogénures de Mg aryle sur les aminoacétophénones substituées :* formation d'aminoalcools $(ArAr')COH.CH^{2}.NH^{2}$. C'est au moyen de cette réaction que nous avons préparé les aminoalcoois I, III, VII et VIII.

Les différents stades de ces préparations sont les suivants :

a) *Alcoylation* de la ou des fonctions phénols du composé phénolique correspondant au radical à étudier.

b) *Condensation* de cet éther phénolique avec le chlorure d'acétyle par la méthode de Friedel et Crafts et obtention de la cétone $Ar.CO.CH^{3}$. Le rendement est très amélioré par l'emploi de l'anhydride acétique au lieu de chlorure d'acétyle en suivant les indications d'Adams et Noller (11).

c) *Préparation du dérivé isonitrosé de cette cétone* par action du nitrite d'amyle en présence d'éthylate de sodium.

d) *Réduction de ce dérivé isonitrosé* : obtention du chlorhydrate de l'aminocétone correspondant $Ar.CO.CH^{2}.NH^{2}.ClH$. Cette réduction se fait par action du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique ; puis transformation du chlorostannate en chlorhydrate par chauffage à 90° pendant 20 heures d'une certaine quantité de chlorostannate en solution dans 100 fois son poids d'eau. L'hydroxyde d'étain précipite. On filtre à chaud. On évapore à sec dans le vide, et on fait cristalliser le résidu directement dans l'alcool ordinaire. On obtient ainsi à l'état pur le chlorhydrate de l'aminocétone, l'aminocétone n'existant pas à l'état libre.

Par ce procédé il a été préparé quatre chlorhydrates d'aminocétones dont nous donnons ci-joint les constantes physiques et les analyses :

	Pt de fusion	Analyse	
		Trouvé	Caculé
$C^{6}H^{5}.CO.CH^{2}.NH^{2}ClH$ (12)	F. 183-184°		
4-$CH^{3}OC^{6}H^{4}.CO.CH^{2}NH^{2}.ClH$.	F. 195-196°	Cl 0/0 17.75	17.65
4-$C^{2}H^{5}OC^{6}H^{4}.CO.CH^{2}.NH^{2}.ClH$	F. 194-195°	Cl 0/0 16.17	16.47
3.4-$(CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CO.CH^{2}.NH^{2}ClH$	F. 212°		

e) *Action du bromure de magnésiumphényle sur le chlorhydrate de l'aminoacétophénone* $Ar.CO.CH^{2}.NH^{2}.ClH$: formation de l'aminoalcool $C^{6}H^{5}(Ar)COH.CH^{2}.NH^{2}$. Après avoir préparé, comme d'habitude, le bromure de magnésiumphényle, on fait réagir le chlorhydrate de l'aminoacétophénone. On décompose le complexe formé dans des conditions analogues à celles décrites ci-dessus et on ajoute en même temps une quantité importante de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans le cas de l'anisylphényl-1.1-éthanol-1-amine (I) et de la 4-éthoxyphényl-1-phényl-1-éthanol-1-amine-2 (III), l'aminoalcool précipite. On l'essore et ou le purifie. Dans le cas de la (3.4-diméthoxyphényl)-1-phényl-1-éthanol-1-amine-2 (VII), l'aminoalcool ne

(11) Adams et Noller, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 1889.
(12) Rupe, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 254.

précipite pas ; on épuise alors par le benzène pour l'isoler de la solution ammoniacale.

Les aminoalcools obtenus se présentent sous forme de corps cristallisés blancs, fusibles entre 90 et 140°, solubles dans les solvants ordinaires, alcool, benzène, éther, éther acétique, dans lesquels on peut les purifier par cristallisations successives.

f) *Préparation des chlorhydrates des aminoalcools.* On peut préparer ces chlorhydrates en dissolvant l'aminoalcool dans l'éther anhydre et en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à précipitation du chlorhydrate d'aminoalcool, soit en ajoutant à une solution titrée de gaz chlorhydrique dans l'alcool absolu, la quantité théoriquement correspondante d'aminoalcool (moins 10 0/0) et en chauffant au bain-marie jusqu'à complète dissolution puis en précipitant le chlorhydrate formé par l'éther anhydre.

On purifie les chlorhydrates par cristallisations successives dans l'alcool et précipitation par l'éther anhydre. Ce sont des corps cristallisés, blancs, solubles dans l'eau et dont le point de fusion est plus élevé que celui des aminoalcools correspondants.

Nous donnons ci-dessous un tableau dans lequel nous avons réuni les constantes physiques des divers aminoalcools ainsi préparés et de leurs chlorhydrates :

	Pt de fusion	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
(I)-$CH^3OC^6H^4(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1-anisyl-1-éthanol-1-amine-2.	F. 134-135°	N 0/0 5.5	5.76
Chlorhydrate ...	F. 164-165°	Cl 0/0 12.8	12.7
(II)-$CH^3OC^6H^4(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1-orthométhoxyphényl-1-éthanol-1-amine-2.	F. 107-108°	N 0/0 5.87	5.76
Chlorhydrate ...	F. 175-176°	Cl 0/0 12.9	12.7
(III)-*p*-$C^2H^5OC^6H^4(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1-paraéthoxyphényl-1-éthanol-1-amine-2.	F. 135-136°	N 0/0 5.3	5.44
Chlorhydrate ...	F. 170-175°	Cl 0/0 12.25	12.09
(IV)-*o*-$C^2H^5OC^6H^4(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1-orthoéthoxyphényl-1-éthanol-1-amine-2.	F. 124-125°	N 0/0 5.44	5.44
Chlorhydrate ...	F. 183°	Cl 0/0 12.69	12.00
(V)-$(CH^3O)^2C^6H^3(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1(2.4-diméthoxyphényl)-1-éthanol-1-amine-2.	F. 108-109°	N 0/0 5	5.12
Chlorhydrate ...	F. 198°	Cl 0/0 11.6	11.47
(VI)-$(CH^3O)^2C^6H^3(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1(2.5-diméthoxyphényl)-1-éthanol-1-amine-2.	F. 131-132°	N 0/0 5.14	5.12
Chlorhydrate ...	F. 141°	Cl 0/0 11.52	11.47
(VII)-$(CH^3O)^2C^6H^3(C^6H^5)COH.CH^2.NH^2$ ... Phényl-1-vératryl-1-éthanol-1-amine.	F. 93-94°	N 0/0 5.1	5.1
(VIII)-$CH^3OC^6H^4(CH^3OC^6H^4)COH.CH^2.NH^2$ ... Anisyl-1-*o*-méthoxyphényléthanol-1-amine-2.	F. 109-110°	N 0/0 5.12	5.1
Chlorhydrate ...	F. 182°	Cl 0/0 11.36	11.47

II. — Désamination semipinacolique des aminoalcools (Ar)(Ar')$COH.CH^2.NH^2$

Pour effectuer la désamination de ces aminoalcoools, on en dissout quelques grammes dans environ dix fois leur poids d'acide acétique pur ; puis, en refroidissant légèrement, on ajoute une solution

de nitrite de sodium à 50 0/0. Il y a dégagement d'azote et production d'une mousse abondante. Le produit désaminé précipite généralement dès le début de la réaction. Après vingt-quatre heures, on essore le précipité que l'on purifie par les méthodes habituelles.

III. — Identification des produits obtenus.

Les substances susceptibles de se former dans l'action de l'acide azoteux sur les aminoalcools (ArAr')COH.CH^2.NH^2 sont, soit les cétones du type Ar.CO.CH^2.C^6H^5, soit celles du type Ar.CH^2.CO.C^6H^5, soit un mélange des deux.

a) *Cétones du type* Ar.CO.CH^2.C^6H^5. — Ces cétones, dont quelques-unes sont déjà connues, ont été préparées paraction du chlorure de l'acide phénylacétique sur l'éther phénolique ou diphénolique approprié en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Nous donnons ci-dessous un tableau énumérant leurs constantes physiques et celles de leurs dérivés.

	Pts d'ébull. ou de fus.	Dérivés des cétones
(IX)-4.$CH^3OC^6H^4$.CO.CH^2.C^6H^5 (13) .... Anisylbenzylcétone.	F. 74-75°.	»
(X)-$CH^3OC^6H^4$.CO.CH^2.C^6H^5 (14)........... Orthométhoxyphénylbenzyicétone.	Eb_{14} = 108-202°	Semicar. F. 21[illegible]°
(XI)-4.C^2H^5.OC^6H^4.CO.CH^2.C^6H^5 .... Paraéthoxyphénylbenzylcétone.	F. 103-104°	Semicar. F. 156° Oxime 103-104°
(XII)-1.$C^2H^5OC^6H^4$.CO.CH^2.C^6H^5 .... Orthoéthoxyphénylbenzylcétone.	Eb_{14} = 197-198°	Semicar. F. 118-119°
(XIII)-$(CH^3O)^2C^6H^3$.CO.CH^2.C^6H^5 (15) ...... 2.4-Diméthoxyphénylbenzylcétone.	F. 47-48°	Oxime F. 120-121°
(XIV)-$(CH^3O)^2C^6H^3$.CO.CH^2.C^6H^5 (16)....... 2.5-Diméthoxyphénylbenzylcétone.	F. 40°	Oxime F. 93°
(XV)-3.4-$(CH^3O)^2C^6H^3$.CO.CH^2.C^6H^5 .... 3.4-Diméthoxyphénylbenzylcétone.	F. 91-93°	Dér. benzylé F. 78-79° Oxime F. 128-129°

b) *Cétones du type* Ar.CH^2.CO.C^6H^5. — Dans cette série, seules l'anisyl-l-acétophénone (XVI) (17) et l'orthométhoxyphénylacétophénone (XVII) (14) avaient déjà été décrites par nous ou par M. Pernot. Nous en avons préparé quelques-unes par désamination. Nous avons réuni dans le tableau suivant leurs constantes physiques et celles de leurs dérivés :

	Pts d'ébull. ou de fus.	Dérivés des cétones
(XVI)-4.$CH^3OC^6H^4$.CH^2.CO.C^6H^5........... Anisyl-1-acétophénone.	F. 98-99°	»
(XVII)-$CH^3OC^6H^4$.CH^2.CO.C^6H^5............ Orthométhoxyphénylacétophénone.	Eb_{14} = 198-202°	Semicar. F. 183°
(XVIII)-4.$C^2H^5OC^6H^4$.CH^2.CO.C^6H^5 .... Paraéthoxyphénylacétophénone.	F. 110-111°,5	Oxime F. 121-122°
(XIX)-2.$C^2H^5OC^6H^4$.CH^2.CO.C^6H^5.......... Orthoéthoxyphénylacétophénone.	»	Semicar. F. 172°
(XX)-2.4-$(CH^3O)^2C^6H^3$.CH^2.CO.C^6H^5 .... 2.4-Diméthoxyphénylacétophénone.	F. 99-100°	Oxime F. 92-93°
(XXI)-3.4.$(CH^3O)^2C^6H^3$.CH^2.CO.C^6H^5....... Vératrylacétophénone.	F. 61,5-62°,5	Oxime F. 105-106°

(13) Ney, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 2250.
(14) Pernot, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Paris, 1929.
(15) Taylor, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 1884.
(16) Kauffmann, *Ann. Chem.*, 1906, t. **344**, p. 65.
(17) M. Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t, **37**, p. 437.

1° *Désamination de l'anisyl-1-phényl-1-éthanol-1-amine-2* (I). — Par action de l'acide azoteux, cet aminoalcool se transpose par migration de l'anisyle en anisyl-1-acétophénone (XVI). Le radical anisyle émigre donc mieux que le phényle.

2° *Désamination de la phényl-1-orthométhoxyphényl-1-éthanol-1-amine-2* (II). — Par action de l'acide azoteux, cet aminoalcool se transpose par migration du radical phényle et du radical orthométhoxyphényle en les deux cétones isomères l'orthométhoxyphénylbenzylcétone (X) et l'orthométhoxyphénylacétophénone (XVII). Les radicaux phényle et orthométhoxyphényle ont donc des aptitudes migratrices voisines.

3° *Désamination de la phényl-1-paraéthoxyphényl-1-éthanol-1-amine-2* (III). — Par action de l'acide azoteux, cet aminoalcool se transpose par migration simultanée des radicaux phényle et paraméthoxyphényle en un mélange de paraéthoxyphénylbenzylcétone (XI) et de paraéthoxyphénylacétophénone (XVIII). Cette dernière se trouvant en beaucoup plus grande quantité que son isomère, on peut en conclure que le radical paraéthoxyphényle a des aptitudes migratrices légèrement supérieures à celles du radical phényle.

4° *Désamination de la phényl-1-orthoéthoxyphényl-1-amine-2* (IV). — Par action de l'acide azoteux cet aminoalcool se transpose par migration simultanée des radicaux phényle et orthoéthoxyphényle en un mélange d'orthoéthoxyphénylbenzylcétone (XII) et d'orthoéthoxyphénylacétophénone (XIX). La quantité d'orthoéthoxyphénylacétophénone étant plus importante que celle de son isomère, on peut en conclure que les aptitudes migratrices du radical orthoéthoxyphényle sont légèrement supérieures à celles du radical phényle.

5° *Désamination de la phényl-1-(2.4-diméthoxyphényl)-1. éthanol-1-amine-2* (V). — Par action de l'acide azoteux, cet aminoalcool se transpose par migration simultanée des radicaux 2.4-diméthoxyphényle et phényle en 2.4-diméthoxyphénylbenzylcétone (XIII) et en 2.4-diméthoxyphénylacétophénone (XX). Comme on obtient un peu plus de cette dernière, on peut en conclure que le radical 2.4-diméthoxyphényle possède des aptitudes migratrices supérieures à celles du radical phényle.

6° *Désamination de la phényl-1-(2.5-diméthoxyphényl)-1. éthanol-1-amine-2* (VI). — Par action de l'acide azoteux, cet aminoalcool se transpose par migration du radical phényle en 2.5-diméthoxyphénylbeuzylcétone (XIV). Le radical phényle émigre donc mieux que le 2.5-diméthoxyphényle.

7° *Désamination de la phénylvératryléthanolamine ou phényl-1. (2.4-diméthoxyphényl)-1-éthanol-1-amine-2* (VII). — Par action de l'acide azoteux cet aminoalcool se transpose par migration du radical vératryle en vératrylacétophénone (XXI) ou vératrylbenzoylméthane. Le radical vératryle émigre donc mieux que le phényle.

8° *Désamination de l'anisyl-2-méthoxyphényl-1.1-éthanol-1-amine-2* (VIII). — Par action de l'acide azoteux cet aminoalcool se transpose par migration du radical orthométhoxyphényle en anisyl-

orthométhoxybenzoylméthane *p*. $CH^3OC^6H^4CH^2COC^6H^4OCH^3$.*o* qui fond à 178° et qui a déjà été préparé par M. Pernot (*loc. cit.*). Le radical orthométhoxyphényle émigre donc mieux que l'anisyle.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 141. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XI. Capacités affinitaires comparées des radicaux aryles et alcoyles; par Jeanne LÉVY et Mme DVOLEITZKA-GOMBINSKA.

(23.7.1931.)

La comparaison des radicaux aryles (aromatiques) et des radicaux alcoyles au point de vue de leurs capacités affinitaires n'a été étudiée jusqu'ici que dans un petit nombre de cas; mais ceux-ci sont suffisants pour qu'on puisse en tirer des conclusions sûres concernant la prépondérance à ce point de vue des radicaux aryles sur les alcoyles. C'est ainsi que pour les dérivés du type Ar.CH.CH.R, on a pu montrer que l'élimination de l'oxhydryle
     | |
dans la déshydratation des glycols correspondants (1) et la rupture de l'oxygène pontal dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène du même type (2) ont toujours lieu du côté du radical aryle. Il en est de même pour la déshydratation des glycols $Ar^2C(OH).C(OH)R^2$ (3). De même l'étude de la fixation de l'acide hypoiodeux sur les dérivés Ar.CH:CH.R a montré (4) que la fixation de OH s'effectue toujours sur le carbone adjacent au radical aryle pour donner les iodhydrines Ar.CHOH.CHI.R, ce qui corrobore les conclusions ci-dessus.

Toutefois dans les recherches qui ont conduit à ces résultats, on a surtout effectué la comparaison du phényle et du méthyle, ce qui semble d'ailleurs être le cas le plus démonstratif puisque l'on sait que le phényle est parmi les radicaux aryles l'un de ceux dont la capacité affinitaire est la plus faible, tandis que le méthyle est au contraire le radical alcoyle dont la capacité affinitaire semble la plus forte.

Nous nous sommes proposé de reprendre cette étude comparative de la capacité affinitaire des radicaux aryles et alcoyles en recourant aux dérivés du type le plus simple, c'est-à-dire Ar.CH.CH.R dans lequel le radical Ar étant le plus souvent un phényle mais parfois aussi un anisyle, on fait varier très largement le radical R qui, au lieu d'être un méthyle comme dans les recherches rapportées ci-dessus, est un éthyle, un propyle, un isopropyle

(1) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 345; *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 1354.

(2) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 663. — Hoering, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2296.

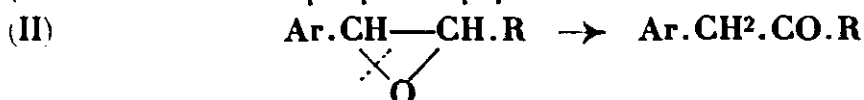
(3) Meerwein, *Ann. Chem.*, 1919, t. **41**, p. 156.

(4) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 337, 351 (renvoi n° 1).

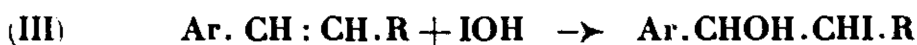
ou un benzyle. Nous avons, pour réaliser cette étude, effectué les trois types de réactions mentionnées plus haut : déshydratation des glycols, isomérisation des oxydes d'éthylène, fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques. Dans tous les cas, nous avons pu montrer que la déshydratation des glycols s'effectue par départ de l'oxhydryle voisin du radical aryle (schéma I), que l'isomérisation des oxydes d'éthylène se produit avec rupture de l'oxygène oxydique du côté du même radical (schéma II) et qu'enfin, dans la fixation de l'acide hypoiodeux sur les composés éthyléniques, l'iode se fixe toujours sur le carbone le plus éloigné du radical aryle tandis que l'oxhydryle se place sur le carbone voisin de ce radical (schéma III) :



(I) Ar.CH|OH|.CHO|H|R → $Ar.CH^2.CO.R$



(II) Ar.CH—CH.R → $Ar.CH^2.CO.R$



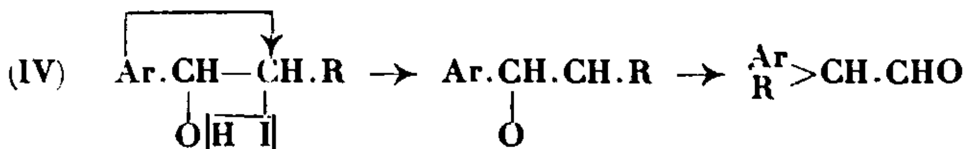
(III) Ar. CH : CH.R + IOH → Ar.CHOH.CHI.R

Ainsi les résultats que nous avons obtenus montrent que les radicaux phényle et anisyle ont une capacité affinitaire supérieure à celle des radicaux alcoyles ou aralcoyles, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et benzyle, ce qui confirme pleinement les conclusions déjà rapportées ci-dessus en ce qui concerne les capacités affinitaires relatives des radicaux aryles et alcoyles.

Toutefois l'étude approfondie à laquelle nous nous sommes livrés des trois réactions habituelles, déshydratation des glycols, isomérisation des oxydes et formation d'iodhydrines, nous a permis en ce qui concerne cette dernière de faire quelques constatations très intéressantes concernant l'influence des radicaux Ar et R sur la stabilité de ces iodhydrines.

On sait que pour établir la structure des iodhydrines obtenues par fixation de IOH sur une double liaison, fixation qui pourrait avoir lieu dans les deux sens, nous avons recouru à la réaction d'élimination de IH au moyen du nitrate d'argent, et nous avons pu, dans tous les cas, montrer que l'iodhydrine formée possède bien la structure suivante Ar.CHOH.CHI.R, puisque dans le produit final l'oxygène se trouve toujours sur le carbone voisin du radical aryle Toutefois les produits obtenus dans cette réaction de déshalogénation se sont montrés différents suivant la nature des radicaux substituants et cela aussi bien pour les radicaux aryles Ar que pour les radicaux alcoyles R.

Nous avons constaté en effet qu'à côté de la réaction transpositrice suivante qui s'effectue d'après le type semihydrobenzoïnique avec migration du radical aryle :

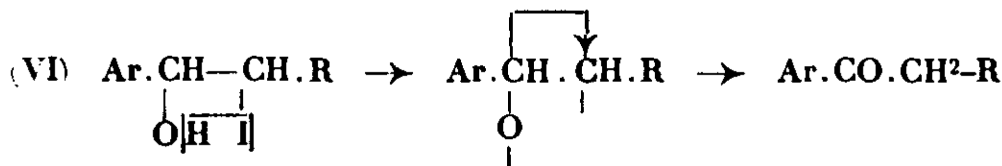


(IV) Ar.CH—CH.R (O|H I|) → Ar.CH.CH.R (O) → Ar(R)>CH.CHO

il peut, dans certains cas, s'effectuer une autre réaction non trans-

positrice comportant soit une déshydratation vinylique (V), soit peut-être une déshydratation comme en IV mais avec migration de l'hydrogène (VI) :

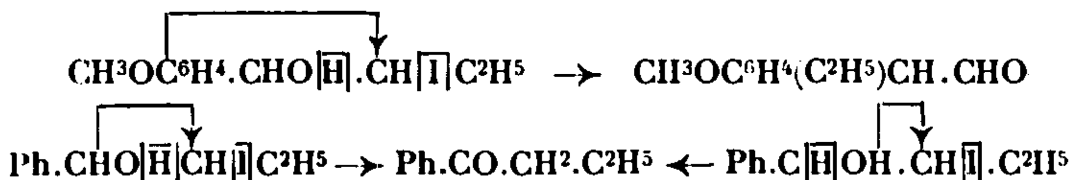




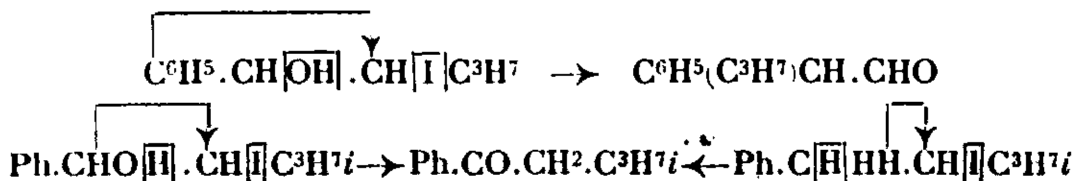
Or, cette réaction (VI) qui, dans le cas de l'iodhydrine dérivée de l'anéthol ne se produit qu'accessoirement, à côté de la réaction transpositrice principale (V), seule décrite par Bougault, peut devenir prépondérante et même exclusive lorsqu'on fait varier comme nous l'avons réalisé les radicaux Ar et R.

Les résultats que nous avons ainsi obtenus peuvent être résumés comme suit : 1° la réaction transpositrice (IV) est exclusive d'une part quand Ar est un anisyle et R un éthyle, d'autre part, quand Ar est un phényle et R un méthyle ou un propyle ; 2° la réaction non transpositrice (V ou VI) est exclusive quand Ar est un phényle et R un éthyle ou isopropyle ; 3° les deux réactions se produisent simultanément, d'une part, quand Ar est un anisyle et R un méthyle ou un propyle, d'autre part quand Ar est un phényle et R un benzyle.

On peut exprimer différemment ces résultats en les envisageant par rapport aux variations d'un seul des radicaux R ou Ar. C'est ainsi que pour un même radical R tel que l'éthyle, la variation du radical aryle Ar, qui est tantôt un anisyle tantôt un phényle, influence d'une façon absolument contraire le mécanisme réactionnel puisque dans chaque cas le produit obtenu est essentiellement différent (5).



De même, en laissant Ar constant par exemple pour Ar = C^6H^5 et en faisant varier R qu'on remplace soit par un propyle soit, par un isopropyle, on constate que la réaction se produit exclusivement dans un seul sens et ce sens est, dans chaque cas, différent (1) :



Ces deux exemples couplés sont particulièrement démonstratifs, car ils prouvent clairement que dans les iodhydrines Ar.CHOH.

(5) Le mécanisme de la déshalogénation dans le second cas est discuté plus loin.

CHI.R l'élimination de IH est influencée par la nature des radicaux et cela non seulement pour les radicaux aryles Ar qui sont placés immédiatement au voisinage du CHOH dont nous croyons que la réactivité est variable, mais aussi pour les radicaux alcoyles R qui en sont plus éloignés. De plus, elle se manifeste aussi bien pour les radicaux dont les capacités affinitaires sont très différentes comme l'anisyle et le phényle que pour des radicaux comme le propyle et l'isopropyle dont les différences à ce point de vue sont moins marquées.

L'interprétation de ces influences différentes ne paraît pas actuellement possible, d'autant plus que pour ce qui concerne chacune des réactions génératrices d'arylalcoylcétones Ar.CO.CH^2.R, on peut supposer que la réaction se produit soit par élimination de IH aux dépens de l'hydrogène de l'oxhydryle, comme pour les autres réactions analogues, mais avec migration de l'autre hydrogène de préférence au radical Ar, soit par une élimination de IH aux dépens de l'hydrogène non oxhydrylique avec formation intermédiaire d'un vinylique qui s'isomériserait en cétone par migration de l'hydrogène oxhydrylique. En invoquant des raisons d'analogie, chacun de ces mécanismes peut indifféremment être prouvé ou infirmé si bien qu'il est difficile de choisir celui qui est le plus vraisemblable et, à plus forte raison, de chercher à préciser quelle sorte d'influence la nature des radicaux peut exercer sur ces phénomènes.

Dans l'étude expérimentale exposée ci-après nous décrirons : 1° les dérivés éthyléniques à partir desquels nous avons préparé les divers produits utilisés dans les réactions étudiées ; 2° la préparation des oxydes d'éthylène correspondants et l'étude de leur isomérisation ; 3° la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques ci-dessus avec formation d'iodhydrines dont la constitution a été établie par l'étude de leurs produits de déshalogénation argentique ; 4° la préparation des glycols correspondants par saponification des diacétates obtenus eux-mêmes à partir des dibromures, et enfin la déshydratation de ces glycols.

I. Arylalcoyléthylènes.

Les arylalcoyléthylènes étudiés par nous et qui sont énumérés plus loin (tableau ci-après) appartiennent à deux séries, l'une dans laquelle Ar est un phényle (série phénylique), l'autre dans laquelle Ar est un anisyle (série anisique). La méthode utilisée pour la préparation de ces dérivés est toujours la même : obtention des alcools secondaires correspondants par action d'un halogénure de magnésium alcoyle sur le benzaldéhyde ou l'anisaldéhyde, puis déshydratation de ces alcools, soit par simple distillation (unique ou répétée) à la pression ordinaire, soit par distillation en présence d'acide oxalique séché à 150°. Dans la majorité des cas, les dérivés éthyléniques sont obtenus avec des rendements d'environ 50 0/0 ; notons cependant que dans le cas du phényl-1-propène la déshydratation est très pénible et les rendements en produit pur ne dépassent jamais 40 0/0.

La plupart des arylalcoyléthylènes étudiés par nous ont déjà été

préparés par différents auteurs ; nous avons cependant réuni dans le tableau ci-dessous, les constantes physiques de ces produits ainsi que les points de fusion de quelques-uns de leurs dérivés cristallisés en particulier les dibromures et les dérivés nitrosés (6).

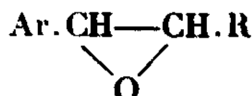
A. *Série phénylique.* (Ar—C^6H^5).	Points d'ébullition Densités-Indices de réfract.	Dérivés cristallisés Points de fusion	
(I)-$C^6H^5.CH : CH.CH^3$ .... Phénylméthyléthylène. Phényl-1-propène-1.	Eb_{760} = 176-177° D_0^4 = 0.935 N_D^{16} = 1.5903	Nitrosite.... Dibromure..	133° 66-67°
(II)-$C^6H^5.CH : CH.C^2H^5$.................... Phényléthyléthylène. Phényl-1-butène-1.	Eb_{760} = 190-193° D_0^4 = 0.9277 N_D^{16} = 1.5381	Nitrosite.... Dibromure..	124° 70°
(III)-$C^6H^5.CH : CH.C^3H^7$ *n* .... Phénylpropyléthylène. Phényl-1-pentène-1.	Eb_{760} = 210-215° N_D^{18} = 1.5302	Nitrosite.... Dibromure..	121° 61°
(IV)-$C^6H^5.CH : CH.C^3H^7$ iso................ Phénylisopropyléthylène. Phényl-1-méthyl-3-butène-1.	Eb_{760} = 201-203° D_0^4 = 0.9191 N_D^{18} = 1.532	Nitrosite.... Dibromure..	120° 125°
(V)-$C^6H^5.CH : CH.C^7H^7$..................... Phénylbenzyléthylène. Diphényl-1-3-propène-1.	Eb_{17-18} = 175-170°	Nitrosite.... Dibromure..	135° 110°
B. *Série anisique* (Ar=$CH^3OC^6H^4$).			
(VI)-$CH^3OC^6H^4.CH : CH.CH^3$.............. Anisylméthyléthylène. Anisyl-1-propène-1.	Eb. = 233°	»	
(VII)-$CH^3OC^6H^4.CH : CH.C^2H^5$............. Anisyléthyléthylène. Anisyl-1-butène-1.	Eb_{760} = 244-246° D_0^4 = 0.9931 N_D^{18} = 1.548	Dibromure..	71-72°
(VIII)-$CH^3OC^6H^4.CH : CH.C^3H^7$............ Anisylpropyléthylène. Anisyl-1-pentène-1.	Eb^{760} = 259-260° F. 30°	Dibromure..	58-59°

A partir de ces carbures nous avons préparés les trois séries de dérivés nécessaires à nos recherches : les oxydes d'éthylène dont nous avons étudié l'isomérisation, les iodhydrines dont nous avons déterminé la structure par déshalogénation argentique, enfin les glycols correspondants qu'on obtient par saponification de leurs dibromures ou de leurs diacétates et dont nous avons effectué systématiquement la déshydratation. Avant d'aborder la description de chacun de ces groupes de réactions, nous avons tenu, pour en faciliter l'exposé, à ressembler dans les deux tableaux ci-après les noms, les formules et les constantes des produits obtenus dans ces trois réactions. La majeure partie de ces produits cétoniques et aldéhydiques avaient déjà été préparés par divers auteurs (1), néanmoins nous avons dû, soit nous les procurer dans le commerce, soit les préparer nous-mêmes synthétiquement, les purifier et les transformer en leurs dérivés cristallisés, semicarbazones ou oximes. Nous indiquerons dans l'exposé qui suivra les particularités que nous avons remarquées dans les différentes préparations de ces substances.

(6) La bibliographie détaillée de ces dérivés éthyléniques se trouve dans la thèse de l'une de nous (voir Mlle GOMBINSKA, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Paris, 1929).

	Points d'ébullition Densités-Indices de réfract.	Dérivés cristallisés Point de fusion
A. *Série phénylique.*		
1) *Isomères de formule* $C^9H^{10}O$.		
(IX)-$C^6H^5.CH^2.CO.CH^3$ .... Phénylacétone.	$Eb_{24} = 130\text{-}134°$	Semic. 187°
(X)-$C^6H^5(CH^3).CH.CHO$ .... Aldéhyde hydratropique.	$Eb_{14} = 93°$	Semic. 153-154°
2) *Isomères de formule* $C^{10}H^{12}O$.		
(XI)-$C^6H^5.CH^2.CO.C^2H^5$ .... Phényl-1-butanone-2.	$Eb_{13} = 110°$	Semic. { α 146° ; β 152°
(XII)-$C^6H^5.CO.C^3H^7$ .... Benzoylpropane	$Eb_{16} = 130\text{-}140°$	Semic. 187°
3) *Isomères de formule* $C^{11}H^{14}O$.		
(XIII)-$C^6H^5\text{-}CH^2.CO.C^3H^7$ *n* .... Phényl-1-pentanone-2.	$Eb_{760} = 223\text{-}227°$	Semic. 120-121°
(XIV)-$C^6H^5(C^3H^7)CH.CHO$...................... Phényl-2-pentanal-1.	$Eb_{28} = 122\text{-}123°$	Semic. 108°
(XV)-$C^6H^5.CH^2.CO.C^3H^7$ (iso) .... Phényl-2-méthyl-2-butanone-3.	$Eb_{25} = 132°$	Semic. 130°
(XVI)-$C^6H^5.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$...................... Benzoylisobutane.	$Eb_{16} = 97\text{-}100°$	Semic. 200°
4) *Isomères de formule* $C^{15}H^{14}O$.		
(XVII)-$C^6H^5.CH^2.CO.CH^2.C^6H^5$ .... Dibenzylcétone (diphényl-1.3-propanone-2).	F. 34-35°	Semic. 155-156° ; Oxime 125°
(XVIII)-$C^6H^5(C^6H^5CH^2)CH.CHO$...................... Phénylbenzylacétaldéhyde ou diphényl-1-2-propanal.	$Eb_{23} = 186\text{-}188°$	Semic. F. 80-98° ; puis 111-117°
(XIX-$C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ .... Benzoyl-1-phényl-2-éthane.	F. 72°	Semic. 145-146° ; Oxime 82-83°
B. *Série anisique.*		
1) *Isomères de formule* $C^{10}H^{12}O^2$.		
(XX)-$CH^3OC^6H^4.CO.CH^2.CH^3$...................... Anisoyléthane.	$Eb_{24} = 160°$	Semic. 173°
(XXI)-$CH^3OC^6H^4(CH^3)CH.CHO$...................... Anisyl-2-propanal.	$Eb_{12} = 255\text{-}256°$	Semic. 131-132° ; Oxime 96°
2) *Isomères de formule* $C^{11}H^{14}O^2$.		
(XXII)-$CH^3OC^6H^4.CH^2.CO.C^2H^5$ .... Anisyl-1-butanone-2.	$Eb_{760} = 265\text{-}270°$	Semic. 131-132°
(XXIII)-$CH^3OC^6H^4(C^2H^5).CH.CHO$...................... Anisyl-2-butanal-1.	$Eb_{17} = 145\text{-}146°$; $D^4_0 = 1.043$; $N_D = 1.722$	Semic. 147°
3) *Isomères de formule* $C^{12}H^{16}O^2$.		
(XXIV)-$CH^3OC^6H^4.CH^2.CO.C^3H^7$...................... Anisyl-1-pentanone-2.	$Eb_{760} = 280\text{-}285°$	Semic. 142°
(XXV)-$CH^3OC^6H^4.(C^3H^7)CH.CHO$...................... Anisyl-2-pentanal-1.	$Eb_{17} = 157\text{-}158°$; $D^4_0 = 1.0287$; $N^{18}_D = 1.5169$	Semic. 97°
(XXVI)-$CH^3OC^6H^4.CO.C^4H^9$ .... Anisoylbutane-1.	$Eb_{22} = 169\text{-}172°$	Semic. 164°

II. Oxydes d'arylalcoyléthylène.



Préparation. — Les oxydes d'arylalcoyléthylène que nous avons étudiés ont tous été obtenus en faisant agir sur les dérivés éthylé-

niques éuumérés plus haut l'acide perbenzoïque en solution éthérée ou chloroformique. Pour ceux de ces oxydes dans lesquels Ar=C^6H^5 le choix du solvant, éther ou chloroforme, a été indiqué par la plus ou moins grande vitesse de formation des oxydes. Sauf, l'oxyde de diphényl-1.3-propène-i (XXXI), dont l'isomérisation a déjà lieu au cours de sa distillation sous pression réduite, tous ces oxydes ont pu être obtenus à un état de pureté suffisant. Quant aux oxydes dans lesquels Ar = anisyle, ils ont tous été préparés au moyen d'une solution éthérée d'acide perbenzoïque ; ces oxydes sont très peu stables, sans doute à cause de l'influence qu'exerce le radical anisyle par sa forte capacité affinitaire ; ils s'isomérisent facilement au cours de leur isolement et à plus forte raison par distillation, même dans le vide ; ils n'ont donc pas pu être obtenus à l'état pur. Dans le tableau ci-après nous ne décrirons que les oxydes dans lesquels Ar=C^6H^5, avec leurs constantes et leurs analyses :

	Points d'ébullition Densité Indice de réfraction	Analyse Trouvé	Analyse Calculé
(XXVII)-$C^6H^5.CH-CH.CH^3$ (pont O) Oxyde de phényl-1-propène-1. Oxyde phénylméthyléthylène.	Eb_{13} = 87-90° D_0^4 = 1.029 N_D^{16} = 1.521	C 0/0 80.3 H 0/0 7.59	80.59 7.40
(XXVIII)-$C^6H^5.CH-CH.C^2H^5$ (pont O) Oxyde de phényl-1-butène-1. Oxyde de phényléthyléthylène.	Eb_{21} = 110-111° D_0^4 = 0.9987 N_D^{16} = 1.5152	C 0/0 80.88 H 0/0 8.3	81.08 8.1
(XXIX)-$C^6H^5.CH-CH.C^3H^7$ (pont O) Oxyde de phényl-1-pentène-1. Oxyde de phénylpropyléthylène.	Eb_{13} = 114-115° Eb_{760} = 234-235° D_0^4 = 0.9798 N_D^{18} = 1.5088	C 0/0 81.26 H 0/0 8.79	81.48 8.64
(XXX)-$C^6H^5.CH-CH.C^3H^7_{iso}$ (pont O) Oxyde de phényl-1-isopentène Oxyde phénylisopropyléthylène.	Eb_{17} = 108-110° D_0^4 = 0.9882 N_D^{18} = 1.5072	C 0/0 81.19 H 0/0 8.8	81.48 8.64
(XXXI)-$C^6H^5.CH-CH.C^7H^7$ (pont O) Oxyde diphényl-1-3-propène. Oxyde de phénylbenzyléthylène.	Eb_0 = 162-165° D_0^4 = 1.0826 N_D^{18} = 1.375	C 0/0 80.1 H 0/0 6.8	85.7 6.66

Isomérisation. — Nous avons vu qu'à l'exception de l'oxyde de diphényl-1.3-propène qui s'isomérise facilement par simple distillation (sauf sous un vide très réduit), les oxydes d'éthylène dans lesquels Ar est un phényle sont tous des produits très stables ; aussi pour provoquer leur isomérisation est-il nécessaire, le plus souvent, de recourir à des réactifs comme l'acide sulfurique à 50 0/0 ou le chlorure de zinc. La réaction d'isomérisation a toujours conduit à un produit cétonique unique $C^6H^5.CH^2.CO.R$ dont la purification a été effectuée par distillation dans le vide ; l'identification en a été faite par comparaison directe de ses dérivés cristallisés (semicarbazone ou oxime) avec ceux du produit correspondant préparé synthétiquement.

Quant aux autres oxydes d'éthylène de ce groupe, ceux dans lesquels Ar est un anisyle alors que R est un méthyle, un éthyle et

un propyle, ils s'isomérisent très facilement soit par distillation sous pression réduite, soit par distillation à la pression ordinaire. Ces substances fournissent, par isomérisation, des cétones $CH^3OC^6H^4CH^2.CO.R$ qui, par leurs semicarbazones, ont été respectivement identifiées à l'anisylpropanone-2 (semicarb. F. 175°; oxime F. 74°), à l'anisylbutanone (XXII) et à l'anisylpentanone (XXIV). Ainsi l'isomérisation de tous les oxydes d'éthylène étudiés a lieu par rupture de la liaison oxydique du côté du carbone porteur du radical arylique, ce qui permet de conclure à la forte capacité affinitaire de ce radical.

Préparation des cétones $Ar.CH^2.CO.R'$. — Ces cétones peuvent être préparées soit par voie catalytique, soit par action des organomagnésiens sur les amides correspondantes; dans la plupart des cas, nous avons pu obtenir ainsi ces cétones et préparer leurs dérivés cristallisés. Cependant pour deux d'entre elles à savoir pour l'anisyl-1-butanone-2 et pour l'anisyl-1-pentanone-2, nous ne sommes pas parvenus à les obtenir par voie synthétique et nous avons donc dû, pour effectuer l'identification des produits d'isomérisation de l'oxyde de l'anisylbutène et de l'anisylpentène, user d'un artifice en préparant les dérivés méthylés ou éthylés de ces cétones et en effectuant l'identification de ces derniers avec des produits de constitution connue.

Identification du produit d'isomérisation de l'oxyde d'anisylbutène. — Formation d'anisyl-2-pentanone-3. — Le produit d'isomérisation de l'anisylbutène a été transformé par méthylation au moyen d'éthylate de sodium en anisyl-2-pentanone-3 $CH^3O.C^6H^4(CH^3)CH.CO.C^2H^5$. Cette nouvelle cétone qui distille à 152° sous 19 mm. fournit une semicarbazone cristallisée fusible à 116-117° qui a été identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone que fournit l'anisyl-2-pentanone-3 préparée synthétiquement (7).

Identification du produit d'isomérisation de l'oxyde d'anisylpentène après éthylation. — Formation d'anisyl-2-heptanone-4. — Le produit d'isomérisation de l'oxyde d'anisyl-pentène est transformé par action du bromure d'éthyle en présence d'amidure de sodium dans les conditions décrites ci-dessus pour l'isomère inférieur; on obtient ainsi l'anisyl-3-heptanone-4 (semicarbazone F. 137°) que nous avons pu identifier avec un échantillon existant au laboratoire (7).

III. Arylalcoylglycols symétriques $C^6H^5.CHOH.CHOH.R$ et $CH^3OC^6H^4.CHOH.CHOH.R$.

Préparation. — Ces glycols qui peuvent exister sous deux formes diastéréoisomères ont été préparés, à partir des dérivés éthyléniques précédemment décrits, par trois procédés différents exposés ci-après.

a) *Action du carbonate de sodium en solution aqueuse sur les dibromures des dérivés éthyléniques.* — Une molécule de dibro-

(7) Voir M. P. Weill, Thèse de doctorat ès sciences physiques. Paris, 1929.

mure a été chauffée à reflux pendant 40 à 60 heures avec trois fois son poids de carbonate de sodium à 17 0/0, puis le mélange a été entraîné à la vapeur. Le monobromure qui se forme en assez grande quantité pendant la réaction est entraîné ; le liquide restant contient le glycol cherché ; on épuise deux fois à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de sodium anhydre et évaporés au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide.

b) *Action de la potasse alcoolique sur les acétates des glycols, obtenus eux-mêmes à partir des dérivés éthyléniques dibromés.* — Une molécule de dibromure est chauffée à reflux au bain-marie pendant 12 heures à 180°, avec huit molécules d'acétate de sodium anhydre fraîchement fondu et avec cinq fois son poids d'acide acétique cristallisable. Par addition d'eau et neutralisation, le diacétate précipite ; on le décante et, sans chercher à le purifier, on le saponifie directement par chauffage avec deux fois son poids de potasse alcoolique au 1/5. Par entraînement à la vapeur d'eau, on élimine le produit non transformé ainsi que le monobromure qui a pu se former. Le liquide aqueux est épuisé à l'éther ; les éthers séchés et évaporés fournissent le glycol qu'on distille dans le vide.

c) *Hydratation des oxydes d'éthylène en milieu acide.* — Les oxydes d'éthylène sont chauffés à l'ébullition pendant 48 heures avec cinq à six fois leur poids d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le mélange est soumis à un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'oxyde d'éthylène et qui laisse le glycol dans le résidu aqueux d'où on l'épuise à l'éther et l'isole comme ci-dessus.

Tous ces glycols peuvent exister sous deux formes diastéroisomères ; suivant la méthode utilisée nous avens pu isoler, soit une seule de ces formes, soit les deux formes à la fois qu'on a séparées par cristallisation. Pour le phénylisopropylglycol notamment, nous avons pu par saponification du diacétate correspondant isoler les deux diastéréoisomères.

Les divers glycols ont été obtenus avec des rendements relativement faibles variant de 30 à 60 0/0. Ils sont cristallisés ou constitués par des liquides visqueux. Leurs constantes et leurs analyses sont consignées dans le tableau ci-après (p. 1774).

Déshydratation. — La déshydratation des glycols ci-dessus décrits a été, dans tous les cas, effectuée par chauffage pendant 3 heures à reflux avec 10 fois leur poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Après refroidissement les eaux acides sont épuisées à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés ; le résidu est distillé dans le vide puis transformé en produit cristallisé (semicarbazone ou oxime) qui a été identifié par comparaison directe avec le produit correspondant préparé par voie synthétique.

Dans tous les cas, nous avons obtenu ainsi les cétones de formule générale $Ar.CH^2.CO.R$ résultant du départ de l'oxhydryle voisin du carbone porteur du radical aryle.

A. *Série phénylique* ($Ar = C^6H^5$)	Points d'ébullition et de fusion	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
(XXXII)-$C^6H^5.CHOH.CHOH.CH^3$ (8)....... Phénylméthylglycol.	α F. 52-53°	»	»
	β F. 92-93°	»	»
(XXXIII)-$C^6H^5.CHOH.CHOH.C^2H^5$........ Phényléthyglycol.	α F. 40-41°	C 0/0 72	72.29
		H 0/0 8.7	8.43
	β Eb_{72} = 205-208°	C 0/0 72.07	72.29
		H 0/0 8.6	8.43
(XXXIV)-$C^6H^5.CHOH.CHOH.C^3H^7$........ Phénylpropylglycol.	α Eb_{14} = 160-170°	C 0/0 73.15	73.33
		H 0/0 8.95	8.88
	β F. 36-38°	C 0/0 73	73.33
		H 0/0 9.1	8.88
(XXXV)-$C^6H^5.CHOH.CHOH.C^3H^7$ iso...... Phénylisopropylglycol.	α F. 81-82°	C 0/0 73	73.33
		H 0/0 9	8.88
	β F. 108°	C 0/0 72.9	73.33
		H 0/0 9.2	8.88
(XXXVI)-$C^6H^5.CHOH.CHOH.C^7H^7$........ Phénylbenzylglycol.	F. 63-64°	C 0/0 78.7	78.95
		H 0/0 7.3	7.01
B. *Série anisique* ($Ar = CH^3OC^6H^4$)			
(XXXVII)-$CH^3OC^6H^4.CHOH.CHOH.CH^3$... Anisylmétnylglycol.	F. 116°	»	»
(XXXVIII)-$CH^3OC^6H^4.CHOH.CHOH.C^2H^5$.. Anisyléthylglycol.	α 75-76°	C 0/0 67.02	67.34
		H 0/0 8.47	8.16
	β 220-240°	C 0/0 68.5	67.34
		H 0/0 8.4	8.16
(XXXIX)-$CH^3OC^6H^4.CHOH.CHOH.C^3H^7$.... Anisylpropylglycol.	F. 42-43°	C 0/0 68.36	68.57
		H 0/0 8.79	8.57

IV. Iodhydrines dérivées des aryl-alcoyléthylènes.

Les arylalcoyléthylènes ci-dessus décrits, préalablement dissous dans l'éther aqueux, ont été soumis en présence d'oxyde jaune de mercure à l'action de l'iode qu'on ajoute par petites fractions en évitant tout chauffement. Quand la réaction est terminée on sépare l'iodure mercurique formé et on obtient une solution éthérée contenant l'iodhydrine cherchée qu'on lave avec une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium et d'hyposulfite de sodium. Les éthers décantés sont traités, pour élimination de IH dans l'iodhydrine formée, soit par la quantité nécessaire de HgO, soit par une solution aqueuse à parties égales de nitrate d'argent. On laisse le liquide en contact jusqu'au lendemain en agitant fréquemment, puis on évapore l'éther et on distille. Le résidu est constitué suivant le cas soit par un produit aldéhydique, soit par un produit cétonique, soit encore par un mélange des deux ; on identifie ceux-ci au moyen de leurs dérivés cristallisés (semicarbazone ou oxime).

1° *Iodhydrine du phényléthyléthylène.* — Traitée par l'oxyde jaune de mercure cette iodhydrine se transforme intégralement en un unique produit, le benzoylpropane XII décrit ci-dessus.

2° *Iodhydrine du phényl-propyléthylène.* — Cette iodhydrine se transforme sous l'action du nitrate d'argent en phényl-2-pentanal (XIV) dont nous avons donné ci-dessus les constantes.

(8) Zincke, *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 709.

3° *Iodhydrine du phényl-isopropyléthylène.* — Cette iodhydrine soumise à l'action de l'oxyde jaune de mercure ou du nitrate d'argent fournit un unique produit cétonique le benzoylisobutane (XVI).

4° *Iodhydrine du phénylbenzyléthylène.* — Traitée par l'oxyde jaune de mercure cette iodhydrine nous a fourni deux substances que nous avons séparées de la façon suivante. Après décantation des éthers pour les séparer du précipité de I^2Hg, on les agite avec du bisulfite de sodium. On essore la combinaison bisulfitique obtenue et on la lave soigneusement à l'éther. Cette combinaison bisulfitique est traitée par de l'acide sulfurique à 10 0/0. On régénère un produit qui distille à 186-188° (XVIII) et dont la semicarbazone présente un premier point de fusion vers 80-90°, puis se prend en masse et fond alors à 116-117°.

Analyse. — Subst., 0gr,108 ; CO^2, 0gr,3385; H^2O, 0gr,066. — Trouvé : C 0/0. 85,47; H 0/0, 6,79. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,7; H 0/0, 6,66.

Cette substance de formule $C^{15}H^{14}O$ est constituée par le diphényl-1.2-propanal-1 (XVIII). Elle réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, se combine au bisulfite de sodium et au chlorhydrate de semicarbazide. De plus par oxydation argentique ea milieu hydroalcoolique, elle fournit un acide fusible à 90° après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Analyse de l'acide fusible à 90°. — Microcarbone (méthode de Nicloux). Subst., 0gr,054 dans 10 cm³ de potasse diluée. — Trouvé : 4gr,276; C 0/0, 79,2. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$: C 0/0, 79,6.

Quant au produit non combinable au bisulfite de sodium on l'extrait à l'éther et ou le rectifie dans le vide; il distille à 173-180° sous 17 mm. et se prend en masse par refroidissement; il fond à 72°, on a pu l'identifier avec le benzoyl-phényl-2-éthane XIX).

5° *Iodhydrine de l'anisylméthyléthylène.* — Cette iodhydrine a déjà été préparée par Bougault (*loc. cit.*) qui sous l'action de l'oxyde jaune de mercure la transforma en aldéhyde méthoxyhydratropique (anisyl-2-propanal)(XXI). Nous avons répété cette réaction et nous avons pu constater que dans les mêmes conditions, il se forme à côté du produit aldéhydique qui est nettement prépondérant, de petites quantités d'anisoyléthane (XX).

6° *Iodhydrine de l'anisyléthyléthylène.* — Traitée par l'oxyde jaune de mercure cette iodhydrine fournit un unique produit aldéhydique l'anisyl-2-butanal-1 (XXIII) qu'on caractérise par son oxydation argentique, celle-ci fournissant un acide $C^{11}H^{14}O^3$ fusible à 63-64°, l'acide anisyl-2-butyrique.

Analyse de l'acide anisyl-2-butyrique. — Subst , 0gr,1155 ; CO^2, 0gr,29965; H^2O, 0,078. — Trouvé : C 0/0, 72; H 0/0, 7,44. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$; C 0/0, 72,16; H 0/0, 7,2.

7° *Iodhydrine de l'anisylpropyléthylène.* — Cette iodhydrine se décompose sous l'action de l'oxyde de mercure par départ de IH en deux substances. La première est l'anisoylbutane (XXVI) ; la deuxième, obtenue par migration du radical anisyle, est constituée par un aldéhyde combinable au bisulfile, l'anisyl 2-pentanal-1

(XXV) qui a été identifié grâce à son produit d'oxydation par l'oxyde d'argent en milieu hydroalcoolique, l'acide anisyl-2-valérique $C^{12}H^{16}O^3$ fusible à 74-75°.

Analyse de l'acide anisyl-2-valérique. — Subst., 0gr,435; CO^2, 0gr,28765; H^2O, 0gr,0805. — Trouvé C 0/0, 69,1; H 0/0, 7,88. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$: C 0/0, 69,23; H 0/0, 7,69.

On trouvera ci-après le résumé des résultats ci-dessus énumérés dont l'importance mérite que nous les rassemblions dans un tableau séparé :

	Produits de déshalogénation des iohdydrines Ar.CHOH.CHI.R
A. *Série phénylique* (Ar—C^6H^5).	
(XL)-$C^6H^5.CHOH.CHI.CH^3$ .... Iodhydrine du phénylpropylène. (Iodhydrine du phénylméthyléthylène).	$C^6H^5(CH^3)CH.CHO$ Phénylpropanal.
(XLI)-$C^6H^5.CHOH.CHI.C^2H^5$ .... Iodhydrine du phényléthyléthylène.	$C^6H^5.CO.CH^2.C^2H^5$ Benzoylpropane-1.
(XLII)-$C^6H^5.CHOH.CHI.C^3H^7$ .... Iodhydrine du propylphényléthylène.	$C^6H^5(C^3H^7).CH.CHO$ Phényl-pentanal.
(XLIII)-$C^6H^5.CHOH.CHI^{iso}.C^3H^7$ .... (Iodhydrine du phénylisopropylène.	$C^6H^5.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$ Benzoylisobutane.
(XLIV)-$C^6H^5.CHOH.CHI.CH^2.C^6H^5$ .... Iodhydrine du phénylbenzyléthylène.	$C^6H^5(C^7H^7)CH.CHO$ Diphényl-propanal. $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ Benzoyl phényl-2-éthane.
B. *Série anisique* (Ar—$CH^3OC^6H^4$)	
(XLV)-$CHO^3.C^6H^4.CHOH.CHI.CH^3$ .... Iodhydrine de l'anisylméthyléthylène.	$CH^3O.C^6H^4.(CH^3)CH.CHO$ Anisyl-propanal. $CH^3O.C^6H^4.CO.CH^2.CH^3$ Anisoyléthane.
(XLVI)-$CH^3O.C^6H^4.CHOH.CHI\ C^2H^5$........ Iodhydrine de l'anisyléthyléthylène.	$CH^3O.C^6H^4(C^2H^5)CH.CHO$ Anisyl-butanal.
(XLVII)-$CH^3O.C^6H^4.CHOH.CHI.C^3H^7$ .... Iodhydrine de l'anisylpropyléthylène.	$CH^3OC^6H^4(C^3H^7)CH.CHO$ Anisoylpentanal. $CH^3O.C^6H^4.CO.CH^2.C^3H^7$ Anisoylbutane-1.

En résumé dans tous les cas étudiés ci-dessus, nous avons obtenu soit les aldéhydes Ar(R)CH.CHO, soit les cétones Ar.CO.R, ce qui nous permet d'affirmer que la structure de toutes les iodhydrines formées est Ar.CHOH.CHI.R et ce qui de plus montre que dans tous les cas la capacité affinitaire des aryles est supérieure à celle des alcoyles.

N° 142. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XII. Isomérisation des oxydes de phényl-dialcoyléthylène a) Capacité affinitaire du phényle comparée à celles de deux radicaux acycliques; b) Aptitudes migratrices comparées de quelques radicaux acycliques; par Jeanne LÉVY et A. TABART (1).

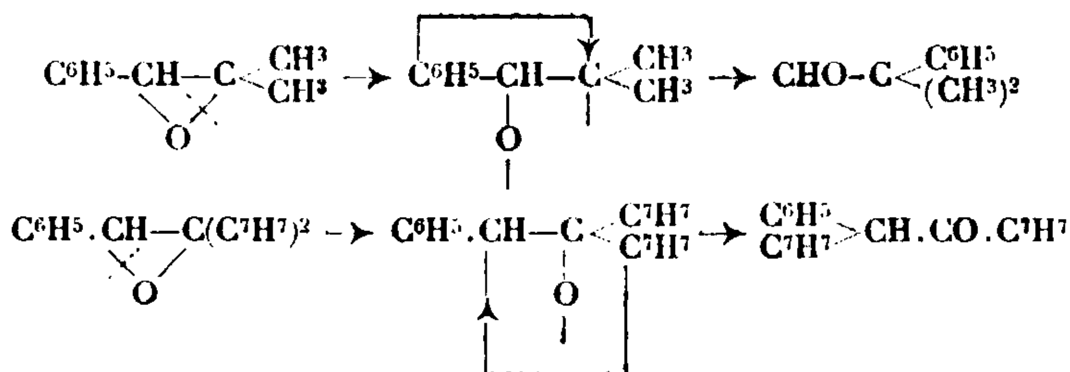
(13.8.1931.)

L'isomérisation des oxydes de phényldialcoyléthylène, comme celle de tous les oxydes d'éthylène dissymétriquement substitués,

(1) Ce mémoire a déjà fait l'objet d'une note préliminaire (*C. R.*, 1929, t. 188, p. 402), qui ne contient que l'exposé des résultats théoriques sans aucune indication des constantes et des modes opératoires.

peut, comme on le sait, donner naissance à deux produits nettement différents suivant que la rupture de l'oxygène pontal a lieu sur l'une ou sur l'autre des liaisons de cet oxygène avec les deux carbones de la fonction oxyde.

Comme il a été exposé dans un mémoire introductif (p. 1617), le sens de cette rupture est conditionné, non seulement par le réactif ou par le mode opératoire, mais aussi par la nature des radicaux substituants, et l'on a pu montrer, notamment pour les oxydes de phényldiméthyléthylène (2) et de phényldibenzyléthylène (3), que soumis à l'isomérisation par la chaleur, ces oxydes se transforment, le premier en phényldiméthylacétaldéhyde avec rupture du côté des deux méthyles et par migration du phényle, le second en triphényl-1.2.4-butanone-3, avec rupture du côté du phényle et par migration de l'un des benzyles (4) :

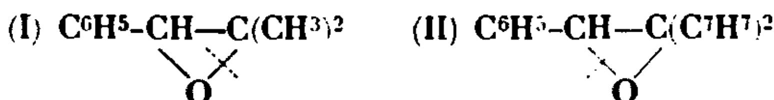


Comme on le voit ces réactions d'isomérisation comportent, l'une et l'autre, deux phénomènes de même nature mais essentiellement distincts, à savoir, d'une part, la rupture de la liaison de l'oxygène pontal qui a lieu, dans la première, du côté des méthyles, dans l'autre, du côté du phényle, ce qui dépend en grande partie des capacités affinitaires respectives de ces radicaux, d'autre part, la migration de l'un des radicaux substituants, migration méthylique dans la première et migration phénylique dans la seconde. Ces deux réactions appliquées aux oxydes dérivés de Ar.CH : C(RR') peuvent donc nous intéresser, non seulement au point de vue de la *capacité affinitaire relative* du radical C^6H^5 par rapport à celles des deux radicaux alcoyles RR ou RR' dont dépend comme nous l'avons dit ci-dessus le sens de la rupture, mais aussi au point de vue des *aptitudes migratrices*, à condition bien entendu, que les deux alcoyles ne soient pas, comme dans les exemples ci-dessus, deux radicaux identiques, mais bien deux radicaux différents, c'est-à-dire pour les oxydes dérivés de Ar.CH : C(RR').

(2) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 774.
(3) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 392.
(4) Dans l'isomérisation par l'acide sulfurique concentré ces différences n'existent plus ; l'oxyde de diméthylstyrolène et, avec lui, tous les autres oxydes analogues donnent lieu à une rupture oxydique identique se produisant du côté du phényle, avec migration de R (transposition semipinacolique) et formation de cétone. — Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.* 1921, t. 29, p. 827. — TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.* 1923, t. 33, p. 746-773.

Nous nous sommes précisément proposé d'étudier l'isomérisation d'un certain nombre de ces oxydes comprenant, d'une part, quelques oxydes simples déjà étudiés, comme ceux de diméthyl- et de diéthylstyrolène dont il importait de préciser quelles sont dans des conditions bien déterminées les produits de leur isomérisation; d'autre part, quelques oxydes mixtes du type Ar.CH.C(RR') dont on n'avait étudié jusqu'ici qu'un seul représentant l'oxyde de méthyléthylstyrolène (5) et uniquement au point de vue de son isomérisation par SO^4H^2 concentré. Nous avons ainsi préparé cinq nouveaux représentants de ces oxydes, ce qui porte à six le nombre des oxydes mixtes dont l'isomérisation a été envisagée par nous. Avant d'en décrire les détails expérimentaux nous en exposerons les conclusions théoriques en examinant successivement les deux phénomènes qui nous intéressent tout spécialement ici à savoir : 1° le sens de la rupture oxydique et ses conséquences au point de vue des capacités affinitaires; 2° les phénomènes de migration se produisant dans la transposition semipinacolique (schéma II) des oxydes de dialcoylstyrolène mixtes et les déductions qu'on peut en tirer au point de vue des aptitudes migratrices respectives des radicaux R et R'.

1° *Sens de la rupture de l'oxygène pontal dans l'isomérisation des oxydes de dialcoylstyrolène : capacité affinitaire du phényle comparée à celles de deux alcoyles.* — Les exemples actuellement connus d'isomérisation d'oxydes d'éthylène dissymétriques sont suffisamment probants pour que l'on puisse conclure que la rupture de l'oxygène pontal a toujours lieu sur le carbone dont les capacités affinitaires de ses substituants l'emportent sur celles des substituants du carbone voisin (6). Dans le groupe des oxydes d'aryldialcoyléthylène et pour ce qui concerne l'isomérisation de ces oxydes par la chaleur, les deux exemples rapportés plus haut (schémas I et II) sont particulièrement démonstratifs puisque la rupture s'y produit pour chacun d'une manière exclusive et dans un sens différent :



On voit en effet que la rupture a lieu, pour l'un, du côté du phényle et, pour l'autre, du côté des deux méthyles, ce qui prouve que la capacité affinitaire de ces deux radicaux est supérieure à celle du phényle et que cette dernière est à son tour supérieure à celle de deux benzyles. On conçoit qu'on puisse envisager des cas intermédiaires où la rupture se produira à la fois d'un côté et de l'autre donnant lieu à la formation simultanée des deux produits de transposition formulés plus haut, un aldéhydique et un cétonique.

Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'appliquer cette réaction à

(5) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 773.

(6) Cette règle est assez générale pour qu'on ait pu proposer cette méthode pour apprécier les capacités affinitaires relatives des divers radicaux. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, Conférence Solvay 1925, Paris, Gauthier-Villars, 1926, p. 297.

un certain nombre de cas dans lesquels un même radical cyclique, le phényle, est comparé à toute une série de paires de radicaux acycliques identiques ou différents dont les capacités affinitaires sont présumées intermédiaires entre celles du méthyle et du benzyle.

Nous avons examiné les sept paires suivantes : (CH^3 et C^2H^5), (C^2H^5 et C^2H^5), (CH^3 et C^3H^7), (CH^3 et C^7H^7), (C^2H^5 et C^7H^7), (C^3H^7 et C^7H^7), (C^3H^7 iso et C^7H^7).

Nous avons constaté que pour les quatre derniers groupes de radicaux, c'est-à-dire pour ceux comprenant au moins un benzyle, la réaction d'isomérisation s'effectue suivant le schéma II avec formation exclusive du produit cétonique, ce qui montre que la capacité affinitaire d'un benzyle, associée à celle d'un radical acyclique quelconque, est inférieure à celles d'un phényle et d'un atome d'hydrogène ; dans les trois autres cas (CH^3 et C^2H^5), (C^2H^5 et C^2H^5) et (CH^3 et C^3H^7) l'isomérisation a lieu à la fois suivant l'un et l'autre des schémas I et II, ce qui permet de conclure que les capacités affinitaires de ces trois paires de radicaux sont sensiblement égales à celles du phényle et de l'atome d'hydrogène.

Des résultats sensiblement analogues ont été obtenus dans l'étude de la déshydratation des phényldialcoylglycols mixtes ; la confrontation de ces résultats et leur discussion ont fait l'objet d'un paragraphe spécial dans le mémoire introductif sur les capacités affinitaires.

2° *Aptitudes migratrices comparées des radicaux acycliques* déduites de l'isomérisation des oxydes de dialcoylstyrolène mixtes $C^6H^5.CH—C(RR')$. Nous venons de voir que pour les sept oxydes



étudiés ci-dessus, la réaction d'isomérisation s'effectue sinon en totalité, du moins en partie suivant le schéma II qui comporte une transposition semipinacolique avec migration de l'un des deux radicaux fixés sur le carbone bisubstitué. On peut donc, pour ceux de ces oxydes dans lesquels ces deux radicaux sont différents (n°s XIX à XXIV), utiliser une telle réaction, qu'elle soit totale ou partielle, pour comparer deux à deux et au point de vue de leurs aptitudes migratrices les divers radicaux acycliques. On conçoit qu'il puisse se produire, soit la migration exclusive de l'un des deux radicaux R ou R' avec formation de l'une ou de l'autre des cétones suivantes $C^6H^5.CH(R).CO.R'$ ou $C^6H^5.CH(R').CO.R$, soit une migration simultanée mais parfois inégale de ces deux radicaux, ce qui conduit à l'obtention des deux cétones ci-dessus dans des proportions qui varient suivant les aptitudes migratrices des radicaux R et R'.

Les six oxydes mixtes que nous avons étudiés se divisent en deux groupes. Dans un premier groupe comportant l'isomérisation des deux oxydes (XIX) et (XX), le méthyle a été comparé à l'éthyle et au propyle. On a pu constater que pour R = méthyle et R' = éthyle (XIX), c'est ce dernier qui émigre seul, alors que pour R = méthyle et R' = propyle (XX), il y a migration exclusive du méthyle ce qui permet de classer ces trois radicaux dans l'ordre de leurs aptitudes migratrices décroissantes : éthyle > méthyle > propyle.

Dans un deuxième groupe comportant l'isomérisation de quatre oxydes (XXI à XXIV) on a comparé le benzyle aux quatre radicaux méthyle, éthyle, propyle et isopropyle. Dans tous les cas, c'est toujours le benzyle qui émigre de préférence et d'une manière exclusive sauf dans le cas de l'éthyle (XXII) et seulement dans l'isomérisation par SO^4H^2 concentré pour laquelle il y a migration simultanée du benzyle et de l'éthyle. On a donc pu établir le classement suivant d'après les aptitudes migratrices décroissantes :

Benzyle > Ethyle > Méthyle > Propyle et Isopropyle.

En rassemblant ces deux séries de résultats on obtient l'ordre suivant :

Benzyle > Ethyle > Méthyle > Propyle, Isopropyle

qui est sensiblement l'inverse de celui suivant lequel ces radicaux se classent lorsqu'on les compare d'après leurs capacités affinitaires décroissantes.

L'étude expérimentale qui nous a permis d'obtenir les résultats exposés ci-dessus, comporte d'une part la préparation des phényldialcoyléthylènes $C^6H^5.CH{=}C(RR')$ et, à partir de ceux-ci, la préparation des oxydes de phényldialcoyléthylène correspondants qu'on obtient par leur oxydation perbenzoïque; d'autre part, l'étude de l'isomérisation de ces oxydes que nous avons réalisée de différentes façons soit par l'action de la chaleur, soit par l'action de l'acide sulfurique concentré.

Nous exposerons donc successivement dans les quatre parties ci-après : 1° la préparation des alcools générateurs des phényldialcoyléthylènes et leur déshydratation; 2° la préparation des oxydes de phénylalcoyléthylène correspondants; 3° l'étude de leur isomérisation et la description des produits obtenus, auxquels on a joint les isomères qui peuvent théoriquement se former; 4° la préparation des composés aldéhydiques ayant servi à l'identification (7) des produits formés dans la réaction d'isomérisation.

I. — Phényldialcoyléthylènes.

Syn. : dialcoylstyrolènes.



$C^6H^5{-}CH{=}C(RR')$ et $C^6H^5{-}CH{=}C(RR')$.

Nous avons préparé huit carbures répondant à cette formule générale parmi lesquels certains avaient déjà été obtenus antérieurement par différents auteurs. Nous avons néanmoins rassemblé les uns et les autres dans le tableau ci-après (8) avec l'indication de leurs constantes physiques et en faisant figurer vis-à-vis les alcools générateurs.

Ces alcools ont été préparés par deux méthodes différentes, l'une,

(7) Quant à l'identification des produits cétoniques elle a été effectuée avec des produits obtenus synthétiquement par l'un de nous, Jeanne Lévy et Jullien, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 94.

(8) La bibliographie complète de ces substances se trouve dans la thèse de doctorat ès sciences physiques de A. Tabart, Paris, 1931.

a plus couramment employée, consiste dans la déshydratation des alcools tertiaires $C^6H^5.CH^2.COH(RR')$, l'autre plus exceptionnelle comporte la déshydratation des alcools secondaires $C^6H^5.CHOH.CH(RR')$.

Les alcools tertiaires $C^6H^5.CH^2.COH(RR')$ s'obtiennent par action des halogénures de magnésium alcoyle soit sur le phénylacétate d'éthyle (I et II) ou sur la phénylacétone (I, III, IV et V), soit sur le propionate d'éthyle (VI), sur le butyrate d'éthyle (VII) ou encore sur l'isobutyrate d'éthyle (VIII). Les carbinols ainsi obtenus ont tous pu être isolés par distillation dans le vide avec des rendements de 80 à 90 0/0.

La déshydratation de ces alcools tertiaires s'effectue aisément soit par déshydratation spontanée du carbinol à sa température d'ébullition sous 760 mm., soit par déshydratation provoquée au moyen de ponce sulfurique.

La seconde méthode a été appliquée dans un cas particulier, celui du diéthylstyrolène, qu'on a d'ailleurs pu obtenir également par déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant le phényl-1-éthyl-2-butanol-2; l'alcool secondaire isomère a été obtenu par action du chlorure de magnésium benzyle sur l'aldéhyde diéthylacétique; sa déshydratation a été effectuée par les mêmes méthodes que pour les alcools tertiaires.

Dans le tableau ci-après nous avons inséré la liste des dialcoylstyrolènes préparés par nous avec leurs constantes physiques ainsi que les alcools tertiaires correspondants. Les uns et les autres

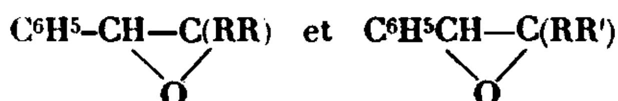
Phényldialcoyléthanols tertiaires	Points d'ébullition Densités Indices de réfraction	Phényldialcoyléthylènes (dialcoylstyrolènes)	Points d'ébullition Densités-Indices de réfraction
ools $C^6H^5.CH^2.C(OH)R^2$		1° Carbures $C^6H^5.CH : CR^2$	
$H^2.COH(CH^3)^2$............. -1-méthyl-2-propanol-2.	$Eb_{17} = 104$-$105°$	(IX) $C^6H^5.CH : C(CH^3)^2$.............. Phényldiméthyléthylène. Diméthylstyrolène.	$Eb_{760} = 180$-$182°$.
$H^2.COH(C^2H^5)^2$............ yl-1-éthyl-2-butanol-2.	$Eb_{15} = 135$-$136°$ $D_0 = 0.9782$	(X) $C^6H^5.CH : C(C^2H^5)^2$.............. Diéthylstyrolène.	$Eb_{760} = 216$-$218°$ $D^{18} = 0.9038$ $N^{18}_D = 1.5182$
ools C^6H^5-CH^2-$COH(R)R'$		2° Carbures $C^6H^5.CH : C(R)R'$	
$.CH^2.COH(CH^3)C^2H^5$........ l-1-méthyl-2-butanol-2.	$Eb_{14} = 115°$ $D_{19} = 0.9746$ $N^{18}_D = 1.5175$	(XI) $C^6H^5.CH : C(CH^3)C^2H^5$........... Méthyléthylstyrolène.	$Eb_{760} = 201$-$202°$ $D_0 = 0.224$ $N^{18}_D = 1.528$
$CH^2.COH(CH^3)C^3H^7$........ -1-méthyl-2-pentanol-2.	$Eb_{15} = 130$-$135°$ $D^0_4 = 1.081$	(XII) $C^6H^5.CH : C(CH^3)C^3H^7$.......... Méthylpropylstyrolène.	$Eb_{768} = 212$-$215°$ $D^0_4 = 0.9926$ $N^{17}_D = 1.521$
$CH^2.COH(CH^3)C^7H^7$......... -1-benzyl-2-propanol-2.	$Eb_{20} = 197$-$198°$ $D_{18} = 1.0258$ $N^{18}_D = 1.5735$	(XIII) $C^6H^5.CH : C(CH^3)C^7H^7$........ Benzylméthylstyrolène.	$Eb_{20} = 175$-$177°$ $D^0_4 = 1.037$ $N^{18}_D = 1.587$
$.CH^2.COH(C^2H^5)C^7H^7$....... l-1-benzyl-2-butanol-2.	$Eb_{14} = 208$-$215°$ $D^{4}_{0} = 1.064$ $N^{18}_D = 1.567$	(XIV) $C^6H^5.CH : C(C^2H^5)C^7H^7$......... Benzyléthylstyrolène.	$Eb_{14} = 183$-$185°$ $D^0_4 = 1.012$ $N^{18}_D = 1.5785$
$.CH^2.COH(C^3H^7)C^7H^7$....... l-1-benzyl-2-pentanol-2.	$Eb_{19} = 203$-$204°$ $D^{20}_4 = 1.0234$ $N^{18}_D = 1.539$	(XV) $C^6H^5.CH : C(C^3H^7)C^7H^7$.......... Benzylpropylstyrolène.	$Eb_{760} = 315$-317 $D^{20}_4 = 0.9775$ $N^{18}_D = 1.57$
$H^3.CH^2.COH(C^3H^7)C^7H^7$...... benzyl-2-méthyl-3-butanol-2.	$Eb_{20} = 200$-$201°$	(XVI) $C^6H^5.CH : C(C^3H^7)C^7H^7$......... Benzylisopropylstyrolène.	$Eb_{760} = 315$-$317°$ $N^{18}_D = 1.571$

ont été divisés en deux groupes suivant que les deux radicaux alcoyles sont identiques ou différents.

Parmi les huit dérivés éthyléniques décrits, la plupart étaient déjà connus. Tous fixent facilement le brome en donnant des bromures liquides. Ils fixent également l'acide hypoiodeux en donnant les iodhydrines des glycols correspondants; quelques-unes de ces iodhydrines ont été étudiées au point de vue de leur structure. celle-ci étant déterminée par leur déshalogénation. Soumis à l'action de l'acide perbenzoïque, dans les conditions exposées ci-après, ces dérivés éthyléniques fixent tous, avec plus ou moins de facilité, un atome d'oxygène, en donnant les oxydes de phényldialcoyléthylène dont on ne connaissait jusqu'ici que peu de représentants et dont nous avons étudié systématiquement l'isomérisation.

II. — Oxydes de dialcoylstyrolène.

Syn. : *Oxydes de phényldialcoyléthylène.*



Les oxydes de dialcoylstyrolène simples et mixtes préparés par nous ont été obtenus avec de bons rendements (70 à 90 0/0) en soumettant les dérivés éthyléniques correspondants à l'action de l'acide perbenzoïque soit en solution chloroformique, soit en solution éthérée à la température du laboratoire (18 à 20°). L'isolement de ces oxydes se fait suivant le mode habituel et leur purification par distillation dans le vide. Leurs constantes ainsi que leurs analyses ont été rassemblées dans le tableau ci-après. Dans le cas de l'oxyde de benzylisopropylstyrolène nous pensons avoir pu séparer les deux formes diastéréoisomères, l'une cristallisant spontanément et fusible après recristallisation à 88-90°, l'autre liquide et purifiée par distillation dans le vide.

III. — *Isomérisation des oxydes de dialcoylstyrolène.*

La stabilité des oxydes de dialcoylstyrolène ci-dessus décrits vis-à-vis de la chaleur ou de l'acide sulfurique est très variable. On peut à cet égard diviser ces oxydes en deux groupes : 1° les oxydes d'éthylène XVII, XVIII, XIX, XX qui sont relativement stables; ils peuvent être facilement isolés à l'état pur par distillation sous 15 à 25 mm.; leur isomérisation a toutefois lieu pour la plupart par simple distillation à la pression atmosphérique; 2° les oxydes d'éthylène XXI, XXII, XXIII et XXIV, c'est-à-dire ceux dans lesquels R est un benzyle et qui sont des corps peu stables; aussi faut-il les distiller en général sous un vide de 6 à 8 mm. pour les obtenir à l'état pur. Leur isomérisation a lieu lorsqu'on les distille sous 20 à 30 mm.

Tous ces oxydes ont été isomérisés, d'une part par la chaleur seule et à la plus basse température possible en évitant lorsque nous le pouvions l'emploi de substances acides; d'autre part, par

	Points d'ébullition Densités Indices de réfraction	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
1° Oxydes C^6H^5-CH—$C(R)^2$. O			
VII) C^6H^5-CH—$C(CH^3)^2$ O Oxyde de diméthylstyrolène.	$Eb_{15} = 87\text{-}90°$		
VIII) C^6H^5-CH-$C(C^2H^5)^2$ Oxyde de diéthylstyrolene.	$Eb_{15} = 113\text{-}114°$ $D_0 = 0.986$ $N^{18}_D = 1.508$	C 0/0 81.62 H 0/0 9.1	81.81 9.09
2° Oxydes C^6H^5-CH—C(R)R' O			
IX) C^6H^5-CH—$C(CH^3)C^2H^5$ O Oxyde de méthyléthylstyrolène.	$Eb_{35} = 137\text{-}138°$ $D_0 = 0.9827$ $N^{18}_D = 1.5072$	C 0/0 81.25 H 0/0 8.89	81.48 8.64
X) C^6H^5-CH—$C(CH^3)C^3H^7$ O Oxyde de méthylpropylstyrolène	$Eb_{27} = 131\text{-}132°$ $D_4 = 0.9652$ $N^{18}_D = 1.507$	C 0/0 81.54 H 0/0 9.3	81.81 9.09
XI) C^6H^5-CH—$C(CH^3)C^7H^7$ O Oxyde de benzylméthylstyrolène.	$Eb_8 = 165\text{-}166°$ $D^0_4 = 1.0631$ $N^{18}_D = 1.5655$	C 0/0 85.54 H 0/0 7.30	85.71 7.14
XII) C^6H^5-CH—$C(C^2H^5)C^7H^7$ O Oxyde de benzyléthylstyrolène.	$Eb_8 = 163\text{-}164°$ $D^0_4 = 1.055$ $N^{18}_D = 1.5625$	C 0/0 85.45 H 0/0 7.82	85.71 7.55
XIII) C^6H^5-CH—$C(C^3H^7)C^7H^7$ O Oxyde de benzylpropylstyrolène.	$Eb_8 = 195\text{-}197°$ $D^0_4 = 1.04$ $N^{18}_D = 1.557$	C 0/0 85.59 H 0/0 8.01	85.7 7.93
XIV) C^6H^5-CH—$C(C^3H^7)C^7H^7$ O Oxyde de benzylisopropylstyrolène.	(α) $Eb_{14} = 188\text{-}189°$ $N^{15}_D = 1.553$ (β) F. = 88-90°	C 0/0 85.47 H 0/0 7.81 C 0/0 85.52 H 0/0 8.2	85.7 7.93 85.7 7.93

acide sulfurique concentré à la température de la glace fondante.

Isomérisation par la chaleur. — Pour obtenir une isomérisation totale des oxydes d'éthylène ci-dessus, nous les avons distillés lentement soit à la pression atmosphérique, soit sous uue pression réduite convenablement choisie. L'isomérisation est, dans la plupart des cas, parfaitement perceptible car aussitôt qu'elle se produit elle se caractérise par un violent bouillonnement de la masse liquide, accompagné d'un dégagement de chaleur, le plus souvent suffisamment important pour que la masse entière du liquide atteigne la température d'ébullition et qu'une petite partie des produits de cette isomérisation distille alors spontanément. La distillation ainsi amorcée est achevée par chauffage et l'on obtient un distillat qui est constitué par les produits d'isomérisation des oxydes. Nous avons toutefois rencontré pour effectuer cette isomérisation, dans le cas des premiers termes de la série étudiée par nous, des difficultés qui sont dues à la nature même des produits

d'isomérisation. Comme nous le verrons ci-dessous, dans un certain nombre de cas, l'oxyde s'isomérise soit en produit cétonique, soit en produit aldéhydique trisubstitué, soit même en un mélange de ces deux produits. Or, les aldéhydes trisubstitués sont le plus souvent des corps fragiles qui se résinifient lorsqu'on prolonge leur distillation à la pression ordinaire. Il faut donc provoquer l'isomérisation de ces oxydes tout en évitant la résinification des produits formés, ce qui implique pour chacun des cas considérés une mise au point particulière des conditions opératoires. Pour suivre la marche des isomérisations nous avons déterminé, après chacun des essais, l'indice de réfraction du produit distillé. Comme cet indice est pour le produit d'isomérisation plus élevé que pour les oxydes d'éthylène, nous possédions ainsi un test très pratique pour suivre la marche des opérations.

Isomérisation par les acides. — L'addition d'un peu de ponce sulfurique aux oxydes à isomériser a suffi, dans la majorité des cas, à résinifier la portion aldéhydique des produits d'isomérisation. En particulier dans le cas de l'oxyde du méthyléthylstyrolène, l'isomérisation en présence de ponce sulfurique ne nous a fourni que de petites quantités de produit cétonique et pas d'aldéhyde.

Comme l'acide sulfurique produit des isomérisations variables suivant les concentrations choisies et suivant le cas envisagé, nous n'avons étudié d'une façon systématique que l'action de l'acide sulfurique à 66° B sur tous nos oxydes; on en trouvera les modalités dans les paragraphes suivants consacrés à l'isomérisation de chacun de ces oxydes.

1° *Isomérisation de l'oxyde de diméthylstyrolène.* — Bien que l'isomérisation de cet oxyde ait déjà été effectuée, nous avons tenu à vérifier et à compléter les résultats primitivement obtenus (9) : *a*) à l'état pur, cet oxyde ne s'isomérise pas par simple distillation à la pression atmosphérique; *b*) si cette distillation est faite en présence de terre d'infusoires, il y a isomérisation avec formation du phényl-2-méthyl-2-propanal (XXV), c'est-à-dire avec migration de phényle; *c*) la même distillation faite en présence de chlorure de zinc produit une isomérisation en phényl-2-butanone-3 (XXVI), c'est-à-dire avec migration d'un méthyle; *d*) l'acide sulfurique concentré à 0° isomérise de même cet oxyde en phényl-2-butanone-3 avec migration du méthyle.

Dans le tableau ci-dessous sont réunies les constantes physiques

Isomères de formule $C^{10}H^{12}O$	Points d'ébullition Densité	Semicarbazones Points de fusion
(XXV) $C^6H^5(CH^3)^2C.CHO$ .... Phényl-2-méthyl-3-propanal-1.	215-218°	176-177°
(XXVI) $C^6H^5(CH^3)CH.CO.CH^3$ Phényl-2-butanone-3	210-212° D_0 = 0.9952	170-172°
(XXVII) C^6H^5-CO-$CH(CH^3)^2$ .... Benzoylisopropane.	91.5-92°5/10 mm.	167-168°

(9) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 388. — Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 827. — Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 774.

de ces deux produits d'isomérisation en y joignant le troisième isomère possible, la phénylisopropylcétone.

2° *Isomérisation de l'oxyde de diéthylstyrolène.* — a) *Action de la chaleur*. Par chauffage jusqu'à sa température d'ébullition cet oxyde s'isomérise en un mélange de phényl-2-éthyl-2-butanal-1 (XXVIII) (migration du phényle) et de phényl-3-hexanone-4 (XXIX) (migration de l'éthyle); b) *action de l'acide sulfurique concentré.* Par action de l'acide sulfurique concentré cet oxyde est le plus souvent résinifié; parfois cependant il ne l'est que partiellement et il y a formation de phényl-3-hexanone-4. Les constantes physiques des deux produits d'isomérisation de l'oxyde de diéthylstyrolène sont rassemblés ci-après.

Isomères de formule $C^{12}H^{16}O$	Points d'ébullition	Semicarbazones Points de fusion N 0/0 calculé 18,03
(XXVIII) $C^6H^5(C^2H^5)^2C.CHO$ .... Phényl-2-éthyl-2-butanal-1.	Eb_{14} = 119-121°	181° Trouvé N 0/0 18,33
(XXIX) $C^6H^5(C^2H^5)CH.CO.C^2H^5$ .... Phényl-3-hexanone-4.	Eb_{13} = 114-116°	144°
(XXX) $C^6H^5.CO.CH(C^2H^5)^2$ .... Benzoylisopentane	Eb = 246-247°	172-173°

3° *Isomérisation de l'oxyde de méthyléthylstyrolène.* — a) *Action de la chaleur*. Sous l'influence de la chaleur seule, cet oxyde s'isomérise en un mélange de phényl-2-méthyl-2-butanal-1 (XXXI) (migration du phényle) et de phényl-3-pentanone-2 (XXXII) (migration de l'éthyle); b) *action de l'acide sulfurique concentré* : avec SO^4H^2 cet oxyde s'isomérise exclusivement en phényl-3-pentanone-2 par migration du radical éthyle. Les constantes physiques des trois isomères de l'oxyde de méthyléthylstyrolène sont exposées ci-après. Quant à la préparation du phényl-2-méthyl-2-butanal-1 elle sera donnée plus loin en même temps que celle des autres aldéhydes trisubstitués que nous avons préparés.

Isomères de formule $C^{11}H^{14}O$	Points d'ébullition Densités	Semicarbazones Points de fusion N 0/0 calculé 19,17
(XXXI) $C^6H^5(CH^3)(C^2H^5)C.CHO$ .... Phényl-2-méthyl-2-butanal-1.	228-230° D_0 = 0.990	152° Trouvé 19,05
(XXXII) $C^6H^5(CH^3)CH.CO.C^2H^5$ .... Phényl-2-pentanone-3.	225-228°	136°
(XXXIII) $C^6H^5(C^2H^5)CH.CO.CH^3$ Phényl-3-pentanone-2	220-225°	189-190°

4° *Isomérisation de l'oxyde de méthylpropylstyrolène.* — a) *Action de la chaleur*. Cet oxyde s'isomérise sous l'influenee de la chaleur en un mélange de phényl-2-méthyl-2-pentanal-1 (XXXIV) (migration du phényle) et de phéuyl-2-hexanone-3 (migration du méthyle); b) *action de l'acide sulfurique concentré* : dans ces conditions cet oxyde ne fournit que des produits de polymérisation. On trouvera ci-après le tableau des constantes physiques des divers isomères deoxyde de méthylpropylstyrolène :

Isomères de formule $C^{12}H^{16}O$	Points d'ébullition Densités	Semicarbazones Points de fusion N 0/0 calculé 18,1
(XXXIV) $C^6H^5(CH^3)(C^3H^7)C.CHO$ .... Phényl-2-méthyl-2-pentanal-1.	235-240°	136-137° Trouvé 18,02
(XXXV) $C^6H^5(CH^3)CH.CO.C^3H^7$ .... Phényl-2-hexanone-3.	235-236° $D_4^0 = 0.970$	129-130°
(XXXVI) $C^6H^5(C^3H^7)CH.CO.CH^3$ .... Phényl-3-hexanone-2.	240-242°	148-149°

5° *Isomérisation de l'oxyde de méthylbenzylstyrolène.* — Cet oxyde s'isomérise sous l'action de la chaleur et sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en diphényl-1.2-butanone-3 (XXXVIII) par migration du benzyle. On trouvera ci-après le tableau des constantes physiques des isomères cétoniques de l'oxyde de méthylbenzylstyrolène.

Isomères de formule $C^{16}H^{16}O$	Points d'ébullition	Semicarbazones Points de fusion
(XXXVII) $C^6H^5(CH^3)CH.CO.C^7H^7$ .... Diphényl-2.4-butanone-3.	$Eb_{40} = 205-206°$	143-145°
(XXXVIII) $C^6H^5(C^7H^7)CH.CO.CH^3$ .... Diphényl-1-2-butanone-3.	$Eb_{20} = 188-180°$	143-144° puis 162°

6° *Isomérisation de l'oxyde de benzyléthylstyrolène.* — a) *Action de la chaleur* : sous l'influence de la chaleur, cet oxyde s'isomérise avec migration du radical benzyle et formation de la diphényl-1.2-pentanone-3 (XLI); b) *action de l'acide sulfurique concentré* : dans ces conditions cet oxyde s'isomérise en un mélange de diphényl-1.3-pentanone-2 (XL) et de diphényl-1.2-pentanone-3 (XLI) par migration simultanée des radicaux benzyle et éthyle.

Les constantes physiques de ces deux cétones, ainsi que celles de l'aldéhyde isomère dont la formation est possible, sont rassemblées ci-dessous :

Isomères de formule $C^{17}H^{18}O$	Points d'ébullition	Semicarbazones Points de fusion
(XXXIX) $C^6H^5(C^2H^5)(C^7H^7)C.CHO$ .... Diphényl-1-2-éthyl-2-propanal-3.	$Eb_{25} = 220-225°$	175-176°
(XL) $C^6H^5(C^2H^5)CH.CO.C^7H^7$ .... Diphényl-1-3-pentanone-2.	$Eb_{25} = 195-198°$	144-145°
(XLI) $C^6H^5(C^7H^7)CH.CO.C^2H^5$ .... Diphényl-1-2-pentanone-3.	$Eb_{13} = 190-192°$	212-213°

7° *Isomérisation de l'oxyde de propylbenzylstyrolène.* — Cet oxyde s'isomérise sous l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique concentré en diphényl-1.2-hexanone-3 (XLIII) avec migration du radical benzyle. On trouvera ci-après le tableau des constantes physiques des deux isomères de l'oxyde de propylbenzylstyrolène.

Isomères de formule $C^{18}H^{20}O$	Points d'ébullition Densités	Semicarbazones Points de fusion
(XLII) $C^6H^5(C^3H^7)(C^7H^7)C.CHO$ .... Diphényl-1-2-propyl-2-propanal-3.	$Eb_{15} = 195-200°$ $N_D^{18} = 1.553$	192°
(XLIII) $C^6H^5(C^7H^7)CH.CO.C^3H^7$ .... Diphényl-1-2-hexanone-3.	210-212°	183°

8° *Isomérisation de l'oxyde d'isopropylbenzylstyrolène.* — Les deux formes diastéréoisomères de cet oxyde (XXIV) ont été isomérisées par l'acide sulfurique concentré; toutes deux fournissent, dans ces conditions, par migration du radical benzyle, la même diphényl-1.2-méthyl-4-pentanone-3 qui distille à 187-200° sous 27 mm. dont la semicarbazone est fusible à 122-123°.

IV. — *Préparation des aldéhydes trisubstitués* $C^6H^5(R)(R')C.CHO$.

Dans le but de faciliter les identifications nécessaires concernant les produits d'isomérisation des oxydes ci-dessus, un certain nombre de ces aldéhydes ont été préparés par deux méthodes différentes soit par déshydratation des glycols $C^6H^5.CHOH.COH(RR')$, soit par oxydation des alcools primaires correspondants.

1° *Déshydratation des glycols* $C^6H^5.CHOH.COH(RR')$. — Le phényl-2-méthyl-2-butanal (XXXI) et le phényl-2-méthyl-2-pentanal-1 (XXXIV) ont été obtenus en chauffant à reflux pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique dilué à 8 0/0, les glycols secondaires tertiaires correspondants. On entraîne à la vapeur les produits de déshydratation au fur et à mesure de leur formation. Cette préparation est extrêmement délicate et a demandé de nombreux essais pour déterminer la concentration de l'acide sulfurique que l'on doit utiliser; en effet, dès que l'on dépasse une certaine concentration en acide et tout au moins pour le premier de ces glycols, on obtient, à côté du produit aldéhydique, un produit cétonique dont la proportion croît au fur et à mesure que la concentration en acide augmente.

2° *Oxydation des alcools primaires trisubstitués* $C^6H^5(R)(R')C.CH^2OH$. — Malgré de nombreux essais effectués dans chacune des séries étudiées, nous n'avons pu réaliser l'oxydation des alcools primaires trisubstitués susceptibles de nous intéresser que dans deux cas, celui du diphényl-1.2-éthyl-2-propanal-3 (XXXIX) déjà préparé mais non identifié absolument par Blondeau (10) et celui du diphényl-1.2-propyl-2-propanal-3 (XLII).

a) *Préparation des alcools primaires trisubstitués.* — Nous avons préparé trois nouveaux alcools primaires trisubstitués en hydrogénant au moyen du sodium et de l'alcool absolu (11), les amides disubstituées correspondantes, elles-mêmes obtenues par hydratation de leurs nitriles, au moyen de l'acide sulfurique aqueux à 85 0/0. Nous donnons plus loin (p. 1788) les constantes des nitriles, des amides et des alcools préparés par nous à cet effet.

b) *Oxydation des alcools primaires trisubstitués.* — L'oxydation des alcools ci-dessus a été effectuée au moyen d'acide chromique en solution acétique au 1/10. Cette oxydation a quelquefois été difficile à mettre au point car si l'on opère trop violemment on transforme

(10) Blondeau, *Ann. chim. phys.*, 1924 (10), t. 2, p. 18.
(11) Mme Ramart et Mlle Amagat, *Ann. chim. phys.*, 1927, t. 8, p. 263. — Blondeau, *loc. cit.*

	Points d'ébullition Indices de réfraction	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
(XLIV) $C^6H^5(CH^3)(C^3H^7)C.CN$ .... Nitrile phényl-2-méthyl-2-valérique	$Eb_{18} = 155\text{-}156°$	N 0/0 8.34	8.09
(XLV) $C^6H^5(CH^3)(C^3H^7)C.CO.NH^2$ .... Amide phényl-2-méthyl-2-valérique	$Eb_{21} = 196\text{-}197°$ $N_D^{20} = 1.5295$	N 0/0 7.4	7.33
(XLVI) $C^6H^5(CH^3)(C^3H^7)C.CH^2OH$ .... Phényl-2-méthyl-2-pentanol-3.	$Eb_{22} = 159\text{-}160°$ $N_D^{20} = 1.5128$		
(XLVII) $C^6H^5(CH^3)(C^7H^7)C.CN$ .... Nitrile phényl-2-benzyl-2-propionique	$Eb_{17} = 194\text{-}195°$	N 0/0 6.	6.33
(XLVIII) $C^6H^5(CH^3)(C^7H^7)C.CONH^2$ .... Amide phényl-2-benzyl-2 propionique	F. 108°	N 0/0 6.08	5.86
(XLIX) $C^6H^5(CH^3)(C^7H^7)C.CH^2OH$ .... Phényl-2-benzyl-2-pentanol 1.	Eb. 191-192°		
(L) $C^6H^5(C^3H^7)(C^7H^7)C.CN$ .... Nitrile phényl-2-benzyl-2-valérique	F. 63°	N 0/0 5.71	5.62
(LI) $C^6H^5(C^3H^7)(C^7H^7)C.CO.NH^2$ .... Amide phényl-2-benzyl-2-valérique	F. 110°	N 0/0 5.02	5.24
(LII) $C^6H^5(C^3H^7)(C^7H^7)C.CH^2OH$ .... Phényl-2-benzyl-2-pentanol-1.	$Eb_{12} = 207\text{-}210°$		

les alcools ou acides trisubstitués sans isoler intermédiairement les aldéhydes.

c) *Caractérisation des aldéhydes trisubstitués.* — Ces aldéhydes ont été transformés par oxydation ménagée en acides trisubstitués correspondants. C'est ainsi que le diphényl-1.2-éthyl-2-propanal-3 (XXXIX) fournit l'acide diphényl-1.2-éthyl-2-propionique fusible à 110° (11) et que le diphényl-1.2-propyl-2-propanal-3 (XLII) fournit l'acide diphényl-1.2-propyl-2-propionique fusible à 139°.

Analyse. — Subst., 0gr,1365: CO^2, 0gr,40215; H^2O, 0gr,0946. — Trouvé : C 0/0, 80.35 ; H 0/0, 7.7. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$: C 0/0 80.6 ; H 0/0, 7.4.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 143. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XIII. Aptitudes migratrices comparées de divers radicaux acycliques déduites des réactions de déshydratation des phénayldialcoyiglycols; par M. TIFFENEAU, Jeanne LÉVY et P. JULLIEN (1).

(13.8.1931.)

L'étude de la déshydratation des aryldialcoylglycols Ar.CHOH COH(RR') présente un double intérêt. D'une part, elle permet de

(1) Ce mémoire a déjà fait l'objet d'une note préliminaire, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 84, ne contenant que l'exposé théorique des résultats apportés ici, sans aucune indication des constantes et des modes opératoires

comparer les radicaux aryliques Ar aux deux radicaux acycliques R et R' au point de vue de leurs capacités affinitaires, celles-ci influençant différemment, comme on le sait, la stabilité des oxhydryles et intervenant par conséquent pour orienter dans un sens (I) ou dans l'autre (II) l'élimination de l'oxhydryle :




(I) Ar-CH|OH|-COH-(RR') (II) Ar-CHOH-C|OH|-(RR')

Transposition semipinacolique. Cap. affin. : Ar + H > R + R' Aptit. migr. R > R'

Transposition semihydrobenzoïque. Cap. affin. : Ar + H < R + R' Apt. migr. Ar > H

D'autre part, et seulement lorsque c'est l'oxhydryle secondaire qui s'élimine avec formation des cétones Ar.CH(R).CO.R' ou ArCH(R').CO.R c'est-à-dire par migration de l'un des deux radicaux R ou R' (transposition semipinacolique), cette étude permet, lorsque les deux radicaux R et R' sont différents, de comparer ceux-ci au point de vue de leurs aptitudes migratrices (2).

Nous avons précisément entrepris de réaliser une telle étude comparative qui, jusqu'ici, n'avait été effectuée que sur un nombre très restreint de radicaux (I). A cet effet, nous avons envisagé toute une série de phényldialcoylglycols que nous avons soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré à froid. Nous savons (3) que, dans tous les cas, ce réactif donne lieu à la transposition semipinacolique et par conséquent à la migration de R ou de R' :



$C^6H^5CH(R')CO.R \leftarrow C^6H^5.CH|OH|-COH(RR') \rightarrow C^6H^5.CH(R).CO.R'$

Pour cette étude, nous avons préparé une douzaine de nouveaux glycols dans lesquels nous avons fait R = méthyle, éthyle, propyle et benzyle, tandis que R' se trouvait dans chaque cas représenté par les divers radicaux acycliques les plus simples, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle et isobutyle.

Dans la plupart des cas, on observe une migration exclusive ou prépondérante de l'un des radicaux R ou R'; on dit alors que les aptitudes migratrices de ce radical l'emportent d'une manière plus ou moins complète sur celles de l'autre radical. Dans d'autres cas plus rares, notamment pour $R = CH^3$ et $R' = C^3H^7$, il y a migration sensiblement égale des deux radicaux avec formation de quantités équivalentes des deux cétones isomères; on dit alors que les radicaux envisagés ont des aptitudes migratrices identiques.

Les résultats observés ont été les suivants :

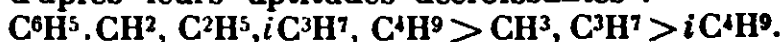
1° *Aptitudes migratrices du radical méthyle.* — Pour les 6 phényldialcoylglycols dans lesquels R est un méthyle alors que R' est successivement un éthyle (I), un propyle (II), un isopropyle (III), un butyle (IV), un isobutyle (V) et un benzyle (XI), on constate que pour les cas I, III, IV et XI, les radicaux éthyle, isopropyle, butyle et benzyle émigrent exclusivement de préférence au méthyle ;

(2) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 764; TIFFENEAU, Jeanne LÉVY et A. ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 923.

(3) Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 820.

ces radicaux sont précisément ceux à faibles capacités affinitaires ; par contre dans le cas II, il y a migration simultanée du méthyle et du propyle, tandis que dans le cas V, il y a migration préférentielle et exclusive de l'isobutyle; on sait que ces radicaux se rangent comme le méthyle parmi les radicaux acycliques dont les capacités affinitaires sont les plus fortes.

En résumé, les sept radicaux examinés se classent dans l'ordre suivant d'après leurs aptitudes décroissantes :



$$C^6H^5.CH^2,\ C^2H^5, iC^3H^7,\ C^4H^9 > CH^3,\ C^3H^7 > iC^4H^9.$$

2° *Aptitudes migratrices du radical éthyle.* — Pour les six phényldialcoylglycols dans lesquels R est un éthyle alors que R' est successivement un méthyle (I), un propyle (II), un isopropyle (VII), un butyle (VIII), un isobutyle (IX) ou un benzyle (XII), on constate que pour les glycols I, VI, VII et IX, l'éthyle émigre exclusivement de préférence aux radicaux méthyle, propyle, isopropyle et isobutyle. Ces radicaux sont précisément considérés comme ayant des capacités affinitaires plus fortes que l'éthyle. D'autre part, pour le glycol XII, il y a migration prépondérante (9/10) du benzyle ce qui concorde avec la capacité affinitaire plus faible de ce radical vis-à-vis de celle de l'éthyle. Quant au glycol VIII, il donne lieu à une migration préférentielle et exclusive du butyle dont la capacité affinitaire est considérée comme légèrement supérieure ou tout au moins égale à celle de l'éthyle. Ce cas fait donc exception puisque dans tous les autres cas c'est le radical à faible capacité qui émigre.

Les six radicaux examinés se classent donc dans l'ordre suivant d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes :

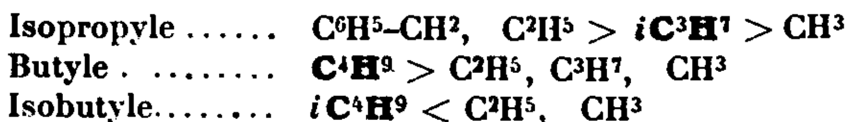


$$C^4H^9,\ C^6H^5.CH^2 > C^2H^5 > C^3H^7,\ iC^3H^7,\ iC^4H^9$$

3° *Aptitudes migratrices du radical propyle.* — Pour les quatre phényldialcoylglycols dans lesquels R est un propyle alors que R' est un méthyle (II), un éthyle (VI), un butyle (X) ou un benzyle (XIII), on constate que les aptitudes migratrices du radical propyle sont nettement moins marquées que celles des radicaux éthyle et butyle dont les capacités affinitaires sont plus faibles, et qu'elles sont sensiblement égales à celles du radical méthyle; on sait que celui-ci et le propyle constituent les deux radicaux acycliques ayant les plus fortes capacités affinitaires.

On peut donc faire le classement suivant par aptitudes migratrices décroissantes $C^6H^5CH^2,\ C^4H^9,\ C^2H^5 > C^3H^7,\ CH^3$.

4° *Aptitudes migratrices des radicaux isoprople, butyle et i.butyle.* — L'examen des résultats obtenus avec quelques-uns des glycols déjà mentionnés ci-dessus ou avec l'un des glycols du groupe ci-après (benzyle) à savoir, pour l'isopropyle, les glycols III, VII et XIV, pour le butyle, les glycols IV, VIII et X et enfin pour l'i.butyle, les glycols V et IX permet d'établir les classements suivants d'après les aptitudes migratrices croissantes ou décroissantes :



Isopropyle	$C^6H^5\text{-}CH^2,\ C^2H^5 > \mathbf{iC^3H^7} > CH^3$
Butyle	$\mathbf{C^4H^9} > C^2H^5,\ C^3H^7,\ CH^3$
Isobutyle........	$\mathbf{iC^4H^9} < C^2H^5,\ CH^3$

5° *Aptitudes migratrices du radical benzyle.* — Pour les quatre glycols étudiés dans lesquels R est un benzyle alors que R' est successivement un méthyle (XI), un éthyle (XII), un propyle (XIII) et un isopropyle (XIV), on constate que les aptitudes migratrices du benzyle, radical à faible capacité affinitaire, l'emportent toujours et d'une manière exclusive sur le méthyle, le propyle et l'isopropyle. Vis-à-vis de l'éthyle, les aptitudes migratrices du benzyle sont seulement prépondérantes, mais dans une forte proportion, les neuf dixièmes environ. On peut donc formuler le classement suivant, d'après les aptitudes migratrices décroissantes :

benzyle > éthyle > méthyle, propyle, isopropyle.

Un examen d'ensemble de ces divers résultats montre qu'il n'existe entre eux aucune discordance; il est donc possible d'effectuer un classement d'ensemble des sept radicaux acycliques étudiés en les rangeant comme suit d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes :



$$C^4H^9, C^6H^5.CH^2 > C^2H^5 > iC^3H^7 > CH^3, C^3H^7 > iC^4H^9$$

Ce classement a déjà été envisagé dans notre mémoire introductif et comparé à celui que fournit à ce point de vue l'étude des autres réactions : déshalogénation des iodhydrines, désamination des amines et des aminoalcools, isomérisation des oxydes d'éthylène.

Dans le même mémoire la question a été posée des rapports possibles entre les aptitudes migratrices de ces radicaux et leurs capacités affinitaires. En comparant le classement ci-dessus avec celui qu'on peut établir pour les mêmes radicaux d'après leurs capacités affinitaires décroissantes on voit que l'ordre de classement est sensiblement inverse; aussi estimons-nous que les rapports entre aptitudes migratrices et capacités affinitaires des radicaux alcoyles méritent d'être pris en considération et il semble qu'on puisse conclure que dans les réactions de déshydratation des phényldialcoylglycols étudiées par nous, les aptitudes migratrices sont en général d'autant plus marquées que les capacités affinitaires sont plus faibles.

La partie expérimentale qui a permis d'établir les conclusions ci-dessus comprend : 1° la préparation de ceux des phényldialcoylglycols utilisés par nous qui n'avaient encore pas été décrits; 2° la déshydratation sulfurique de 14 phényldialcoylglycols, ceux-ci étant répartis entre quatre groupes : *a*) phénylméthylalcoylglycols; *b*) phényléthylalcoylglycols; *c*) phénylpropylbutylglycols; *d*) phénylbenzylalcoylglycols. Quant aux composés cétoniques qui ont été nécessaires pour l'identification des produits de ces réactions de déshydratation, ils ont été préparés et décrits antérieurement par deux d'entre nous (4).

I. — *Phényldialcoylglycols.*



$$C^6H^5.CHOH.COH(RR')$$

Ces glycols peuvent exister sous deux formes stéréoisomères que l'on peut obtenir à volonté (5). Une des formes est préparée par

(4) Jeanne Lévy et P. Jullien, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 941.
(5) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1724.

action des dérivés organomagnésiens RMgX sur les cétols $C^6H^5.CHOH.CO.R'$, l'autre étant obtenue par action de R'MgX sur les cétols $C^6H^5.CHOH.CO.R$. Pour distinguer ces deux formes nous les avons arbitrairement désignées par les lettres α et β, en appelant α celles dans lesquelles le radical du cétol initial possède un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui de l'organomagnésien. Pour l'étude de la déshydratation sulfurique nous avons eu recours indifféremment à l'une ou l'autre forme, celles-ci se comportant, comme nous l'avons établi antérieurement, exactement de la même façon.

Un certain nombre parmi ces glycols, notamment ceux dont les isomères α et β sont cristallisés, ont déjà été décrits (6). Nous ne les avons pas mentionnés dans le tableau ci-après qui ne contient que les phényldialcoylglycols dont un seul des diastéréoisomères est cristallisé, l'autre étant liquide; dans ce tableau nous n'avons indiqué que les points de fusion et les analyses des produits cristallisés, ceux-ci étant tantôt des dérivés α, tantôt des dérivés β.

	Points de fusion	Analyses	
		Trouvé	Calculé
A. *Phénylméthylalcoylglycols* (1). $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(CH^3)R$			
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(CH^3)C^3H^7$	β 59-60°	C 0/0 73.88	74.23
		H 0/0 9.2	9.27
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(CH^3)C^4H^9$	β 49-50°	C 0/0 74.82	75
		H 0/0 9.93	9.6
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(CH^3)C^4H^9i$	β 87-88°	C 0/0 75.2	75
		H 0/0 9.77	9.6
B. *Phénylbenzylalcoylglycols.* $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(C^7H^7)R$			
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(C^7H^7)CH^3$	α 96-97°	C 0/0 78.92	79.33
		H 0/0 7.48	7.48
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(C^7H^7)C^2H^5$	α 115-116°	C 0/0 79.6	79.68
		H 0/0 7.72	7.81
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(C^7H^7)C^3H^7$	α 126-127°	C 0/0 79.56	80
		H 0/0 8.81	8.14
$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH(C^7H^7)C^3H^7i$	α F. 90°	C 0/0 79.46	80
		H 0/0 8.67	8.14

II. — *Déshydratation des phényldialcoylglycols.*

La déshydratation de tous les glycols étudiés par nous a été effectuée de la façon suivante. A 100 cm³ d'acide sulfurique pur à 66° B. maintenu à 0°, on ajoute peu à peu 1gr,5 à 10 gr. de glycol pulvérisé, par fractions de quelques centigrammes. On prolonge le contact pendant une heure, puis on verse le tout dans 500 cm³ d'eau glacée. La coloration foncée du mélange disparaît et fait place à une émulsion blanchâtre. Les eaux acides sont épuisées à l'éther et les éthers sont lavés au carbonate de sodium, puis séchés et évaporés. Le résidu est distillé sous pression réduite. Le distillat est immédiatement transformé en semicarbazone en traitant sa solution

(6) M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1351.

alcoolique par une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Le plus souvent la semicarbazone cristallise peu à peu. On l'essore et on ajoute quelques gouttes d'eau ce qui permet d'obtenir de nouveaux cristaux que l'on essore; on répète une ou deux fois l'addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité ou de cristallisation. Dans le cas où l'on a affaire à un mélange de semicarbazones dont les solubilités dans l'alcool sont différentes, on peut de cette façon parvenir à les séparer assez facilement.

Les semicarbazones ainsi obtenues sont identifiées par comparaison directe avec les semicarbazones des cétones correspondantes préparées synthétiquement.

I. *Déshydratation des phénylméthylalcoylglycols.* — C^6H^5.CHOH.COH.(CH^3)R. — Dans une première série, nous avons étudié la déshydratation de cinq glycols dans lesquels, l'un des alcoyles étant toujours un méthyle, l'autre est tantôt un éthyle, un propyle, un isopropyle, un butyle ou un isobutyle, ce qui doit permettre la comparaison du méthyle à ces cinq radicaux au point de vue de leurs aptitudes migratrices. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-après dans lequel nous indiquons les points d'ébullition des produits de déshydratation ainsi que les points de fusion de leurs semicarbazones :

Phénylméthylalcoylglycols. Ph-CHOH-COH(CH^3)R.	Cétones formées par déshydratation sulfurique	Points d'ébullition des cétones Points de fusion de leurs semicarbazones
I-Ph-CHOH-COH(CH^3)C^2H^5	Ph(C^2H^5)CH-CO-CH^3	Eb. = 220-223°
Phénylméthyléthylglycol	Phényl-3-pentanone-2	Semic. F. 189-190°
II-Ph-CHOH-COH(CH^3)C^3H^7	Ph(C^3H^7)CH-CO-CH^3.	Eb. = 235-236°
Phénylméthylpropylglycol	Phényl-3-hexanone-2	Semic. F. 130-131°
	Ph(CH^3)CH-CO-C^3H^7	Eb. = 240-242°
	Phényl-2-hexanone-3	Semic. F. 148-149°
III-Ph-CHOH-COH(CH^3)C^3H^7i	Ph(C^3H^7i)CH-CO-CH^3	Eb_{18} = 115-118°
Phénylméthylisopropylglycol	Méthyl-2-phényl-3-pentanone-4	Semic. F. 153-154°
IV-Ph-CHOH-COH(CH^3)C^4H^9	Ph(C^4H^9)CH-CO-CH^3	Eb. = 250-251°
Phénylméthylbutylglycol	Phényl-3-heptanone-2	Semic. F. 156-158°
V-Ph-CHOH-COH(CH^3)C^4H^9i	Ph(CH^3)CH-CO-C^4H^9i	Eb. = 237-240°
Phénylméthylisobutylglycol	Phényl-2-méthyl-5-hexanone-3	Semic. F. 147,5-148°

L'examen de ce tableau nous montre que les aptitudes migratrices de l'éthyle (I), de l'isopropyle (III) et du butyle (IV) l'emportent d'une manière exclusive sur celles du méthyle, que le propyle et le méthyle ont des aptitudes migratrices sensiblement égales (II) et enfin que le méthyle émigre de préférence à l'isobutyle (V).

II. *Déshydratation des phényléthylalcoylglycols* C^6H^5.CHOH.COH(C^2H^5)R. — Dans ce groupe nous avons étudié quatre glycols dans lesquels, l'un des alcoyles étant un éthyle, l'autre est successivement un propyle, un isopropyle, un butyle ou un isobutyle, ce

qui permet de comparer les aptitudes migratrices de ces quatre radicaux à celles de l'éthyle.

Les résultats obtenus pour chaque glycol sont réunis dans le tableau ci-après :

Phényléthylalcoylglycols. Ph-CHOH-COH(C^2H^5)R.	Cétones formées par déshydratation sulfurique	Pts d'ébullit. de cétones Pts de fusion de leurs semicarbazones
I-Phényl éthylméthylglycol........	Phényl-3-pentanone-2	(Voir tableau précédᵗ)
VI-Phényléthylpropylglycol........ Ph-CHOH-COH(C^2H^5)C^3H^7..........	Phényl-3-heptanone-4 Ph(C^2H^5)CH-CO-C^3H^7	Eb. = 242-245° Semic. F. 106-107°
VII-Phényléthylisopropylglycol.....	Phényl-3.méthyl-5-hexanone-4	Eb. = 253-254°
Ph-CHOH-COH(C^2H^5)C^3H^7i	Ph(C^2H^5)CH-CO-C^3H^7i	Semic. F. 158-159°
VIII-Phényléthylbutylglycol....... Ph-CHOH-COH-(C^2H^5)C^4H^9	Phényl-4-octanone-3 Pb(C^4H^9)CH-CO-C^2H^5	Eb_{16}. = 147-150° Semic. F. 104-105°
IX-Phényléthylisobutylglycol....... Ph-CHOH-COH(C^2H^5) C^4H^9i.........	Méthyl-2-phényl-5-heptanone-4	Eb. = 242°
	Ph(C^2H^5)CH-CO-C^4H^9i	Semic. F. 141-142°

Ces résultats permettent de conclure que les aptitudes migratrices de l'éthyle l'emportent d'une manière exclusive sur celles du propyle, de l'isopropyle et de l'isobutyle, mais qu'elles sont inférieures à celles du butyle qui émigre exclusivement.

III. *Déshydratation du phénylpropylbutylglycol* (X) C^6H^5.CHOH.COH(C^3H^7)(C^4H^9). — Ce glycol (X) fournit par déshydratation la phényl 5-nonanone-6 C^6H^5.(C^4H^9)CH.CO.C^3H^7 (Eb. = 275-279°) dont la semicarbazone fond à 100-101°. Cette réaction a lieu par migration du radical butyle dont les aptitudes migratrices l'emportent exclusivement sur celles du propyle.

IV. *Déshydratation des phénylbenzylalcoylglycols* C^6H^5.CHOH.COH(C^7H^7)R. — Nous avons étudié quatre de ces glycols dans lesquels R est successivement un méthyle, un éthyle, un propyle ou un isopropyle, ce qui permet de comparer les aptitudes migratrices de ces quatre radicaux à celle du benzyle. Les résultats obtenus par nous sont rassemblés dans le tableau ci-après :

Phénylbenzylalcoylglycols.	Cétones formées par déshydratation sulfurique	Pts d'ébullit. des cétones Pts de fusion de leurs semicarbazones
XI-Phénylméthylbenzylglycol...... Ph-CHOH-COH(CH^3)C^7H^7...........	Ph(C^7H^7)CH-CO-CH^3 Diphényl-1.2-butanone-3	Eb_{20} = 199-180° Semic. 144-145 et 168°
XII-Phényléthylbenzylglycol....... Ph-CHOH-COH(C^2H^5)C^7H^7..........	Diphényl-1.2-pentanone-3 (pour les 9/10) Ph(C^7H^7)CH-CO-C^2H^5	Eb_{12} = 190-193° Semic. F. 215.216°
	Diphényl-1.3-pentanone-2 (pour les 1/10) Ph(C^2H^5)CH-CO-C^7H^7	Eb_{29} = 202-210° Semic. F. 144-145°
XIII-Phénylpropylbenzylglycol..... Ph-CHOH-COH(C^3H^7)C^7H^7..........	Diphényl-1.2-hexanone-3 Ph(C^7H^7)CH-CO-C^3H^7	Eb = 210-212° Semic. F. 184-185°
XIV-Phénylisopropylbenzylglycol... Ph-CHOH-COH(C^3H^7)C^7H^7..........	Diphényl-1.2-méthyl-4-pentanone-3(7) Ph(C^7H^7)CH-CO(C^3H^7i)	Eb_{27} = 195-200° Semic. F 205-206°

(7) Dans ce cas particulier, la déshydratation fournit à côté de la cétone cherchée une substance fusible à 87° dont nous n'avons pas encore fixé la constitution.

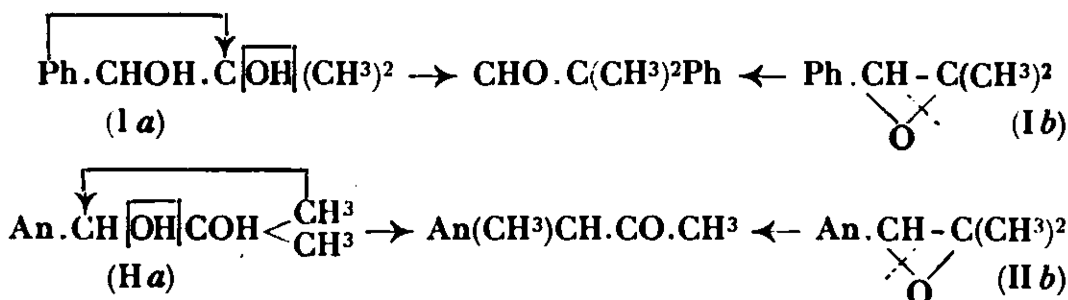
On voit que dans les quatre cas étudiés les aptitudes migratrices du benzyle l'emportent exclusivement sur celles des radicaux méthyle (XI), propyle (XIII) et isopropyle (XIV) et d'une manière prépondérante (pour les 9/10) sur le radical éthyle (XII).

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 144. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XIV. Capacité affinitaire de l'anisyle et aptitude migratrice de l'éthyle comparée à celles du méthyle et du propyle dans les transpositions moléculaires de la série des anisyldialcoylglycols; par M. P. WEILL (1).

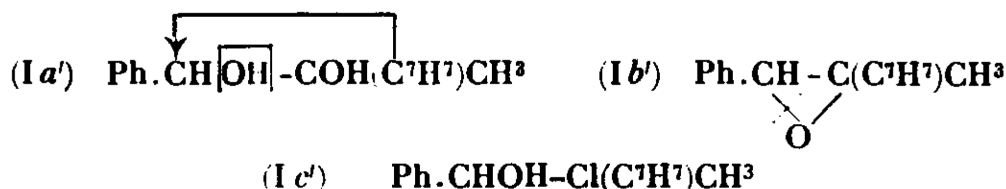
(13.8.1931.)

On sait que la substitution d'un anisyle à un phényle peut modifier considérablement l'orientation d'un certain nombre de réactions telles que la déshydratation des aryldiméthylglycols et l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants. Ces réactions fournissent le plus souvent un aldéhyde dans le cas où Ar est un phényle (I*a* et I*b*), alors qu'elles conduisent à une cétone lorsque Ar est un anisyle (II*a* et II*b*) :



Il en est de même pour ce qui concerne la fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques appartenant au même type; cette fixation donne en effet dans chaque cas une iodhydrine de structure différente (I*c*) Ph. CHI.COH$(CH^3)^2$ et (II*c*) An. CHOH.CI$(CH^3)^2$.

On a montré que ces modifications réactionnelles dépendent des capacités affinitaires respectives des divers radicaux Ar par rapport à celles des deux méthyles, si bien que lorsque ces derniers sont remplacés par deux radicaux à faible capacité affinitaire comme le benzyle, ou même lorsqu'un seul méthyle est remplacé par un benzyle, les trois réactions ci-dessus (I*a*, I*b*, I*c*) changent de sens (I*a'*, I*b'*, I*c'*) :



(1) Ce travail a fait l'objet d'une partie de ma thèse de Doctorat publiée en 1929, Weill, Paris, 1929 ; on trouvera dans cette thèse des détails expérimentaux plus nombreux et les chiffres des analyses.

Ainsi, dans ces diverses réactions, l'orientation du processus réactionnel est nettement différente suivant la nature des radicaux cycliques Ar, d'une part, et des radicaux acycliques R et R', de l'autre.

Il m'a précisément paru intéressant d'étudier la déshydratation des aryldialcoylglycols dans lesquels Ar est un anisyle. On sait que dans ce groupe de glycols, seuls l'anisyldiméthylglycol (2) et l'anisyldiéthylglycol (3) avaient été jusqu'ici étudiés à ce point de vue : encore est-ce seulement pour le premier de ces glycols que les résultats exposés ci-dessus paraissent tout-à-fait concluants.

J'ai entrepris l'étude de deux nouveaux anisyldialcoylglycols, l'anisylméthyléthylglycol et l'anisyléthylpropylglycol dans lesquels un des alcoyles est un éthyle, radical à faible capacité affinitaire, tandis que l'autre est un méthyle ou un propyle, qui, parmi les radicaux acycliques, sont ceux dont les capacités affinitaires sont considérées comme les plus fortes.

Tandis que pour le second de ces glycols je n'ai étudié que la déshydratation par la chaleur et par les acides, je me suis astreint, pour le premier, à étudier en outre les deux autres réactions qui intéressent la question des aptitudes migratrices et qui sont susceptibles de s'appliquer à des dérivés possédant le même type structural que ces glycols, à savoir l'isomérisation de l'oxyde d'anisylméthyléthyléthylène et la fixation de IOH sur le dérivé éthylénique correspondant $CH^3OC^6H^4.CH : C(CH^3)C^2H^5$.

L'étude simultanée de ces trois réactions méritait d'autant plus d'être entreprise que, dans le cas des dérivés phénylés correspondants, deux de ces réactions semblent ne pas se comporter d'une manière absolument identique. On a constaté en effet que dans l'isomérisation des oxydes de phényldialcoyléthylène, la rupture de l'oxygène pontal s'effectue, pour la plupart d'entre eux (4), dans les deux sens, alors que la déshydratation des glycols correspondants s'effectue dans un seul sens par élimination de l'oxhydryle tertiaire.

Il était donc intéressant, tout au moins dans l'un des cas, de recourir à la fois aux trois réactions généralement utilisées en vue de l'étude des capacités affinitaires et des aptitudes migratrices. C'est précisément ce à quoi je me suis astreint pour le cas où $R = CH^3$ et $R' = C^2H^5$, alors que pour $R = C^2H^5$ et $R' = C^3H^7$ je me suis limité à l'étude de la déshydratation du glycol.

Les résultats obtenus dans cette étude concernent d'une part les capacités affinitaires du radical anisyle comparativement à celles de deux radicaux alcoyles R et R', d'autre part les aptitudes migratrices relatives des deux radicaux R et R' ; je les exposerai successivement ci-après.

1° *Capacité affinitaire du radical anisyle.* — Comme on pouvait s'y attendre, la capacité affinitaire du radical anisyle s'est montrée,

(2) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 416.

(3) Tiffeneau, Jeanne Lévy et Paul Weill, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, p. 1716.

(4) Nous avons vu plus haut que l'oxyde de phényldiméthyléthylène fait exception ; sa rupture (Ib) ne s'effectue, sous l'influence de la chaleur, que dans un seul sens (côté des deux méthyles).

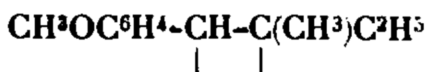
dans les deux cas étudiés, supérieure à celle des deux radicaux R et R', c'est-à-dire, dans l'un des cas, à CH^3 et C^2H^5, et dans l'autre, à C^2H^5 et C^3H^7. On a donc obtenu dans les deux cas la réaction II*a* et en outre, pour le premier cas, les deux autres réactions II*b* et II *c*, qui toutes deux sont concordantes. Ainsi se confirme, comme les faits antérieurs permettaient de le prévoir, la supériorité des capacités affinitaires du radical anisyle sur la somme des capacités affinitaires de deux radicaux acycliques quelconques.

2° *Aptitude migratrice du radical éthyle comparée à celles du méthyle et du propyle.* — Dans le premier cas étudié, celui où $R = CH^3$ et $R' = C^2H^5$, on a constaté, pour les trois réactions transpositrices auxquelles on a eu recours, que l'aptitude migratrice de l'éthyle dont la capacité affinitaire est une des plus faibles, l'emporte d'une manière exclusive sur celle du méthyle, si bien que le produit final de chacune de ces réactions a été la même cétone $CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH.CO.CH^3$. Dans le second cas, qui comporte seulement l'étude de la déshydratation de l'anisyléthylpropylglycol, on a obtenu uniquement la cétone suivante $CH^3OC^6H^4(C^3H^7)CH.CO.C^2H^5$, ce qui montre la migration préférentielle et exclusive du propyle dont la capacité affinitaire est plus forte que celle de l'éthyle.

Ainsi, dans le premier cas, c'est le radical à faible capacité affinitaire qui l'emporte (éthyle de préférence au méthyle), tandis que dans le second, c'est le radical à forte capacité affinitaire (propyle de préférence à l'éthyle). Ce résultat discordant n'a pas encore trouvé d'interprétation.

L'exposé des résultats expérimentaux a été divisé en deux parties, l'une concernant l'étude des trois réactions transpositrices appliquées à l'anisylméthyléthylglycol ainsi qu'à son iodhydrine et à l'oxyde d'éthylène correspondant ; l'autre concernant la déshydratation de l'anisyléthylpropylglycol. Dans la première partie, après avoir indiqué les constantes des trois produits qui sont susceptibles de se former dans les réactions étudiées, j'ai exposé successivement ; 1° la préparation et la déshydratation de l'anisylméthyléthylglycol ; 2° l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant ; 3° la déshalogénation de l'iodhydrine du même glycol. Dans la deuxième partie j'ai décrit uniquement la préparation de l'anisyléthylpropylglycol et sa déshydratation.

1re Partie. — *Série de l'anisylméthyléthyléthylène.*



$$CH^3OC^6H^4\text{-}CH\text{-}C(CH^3)C^2H^5$$

Avant de commencer l'exposé des diverses réactions transpositrices qui font l'objet de ce travail, déshydratation du glycol, isomérisation de l'oxyde d'éthylène et déshalogénation de l'iodhydrine (5), j'ai

(5) Ces trois réactions ainsi que l'isomérisation de l'aldéhyde anisylméthyléthylacétique en anisyl-2-pentanone-3 ont déjà fait l'objet d'une note préliminaire signalant quelques-unes des constantes indiquées ici *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 135.

tenu à dresser un tableau indiquant les constantes et les analyses des divers produits d'isomérisation susceptibles de se former dans ces réactions et dont sont décrites plus loin les méthodes de préparation :

Isomères $C^{12}H^{16}O^{2}$	Pts d'ébullition Densités- Indices de réfract.	Semicarbazones Oximes (Pts de fusion)	Analyses des subst. ou de leurs dérivés Trouvé	Calculé
I-$CH^3OC^6H^4$, C^2H^5 >CH-CO-CH^3....	Eb = 262-266°/4	Semic. F. 182°	Cétone	
	D^0_4 = 1.026		C 0/0 75.01	74.97
Anisyl-3-pentanone-2	N^{15}_D = 1.5205		H 0/0 8.48	8.33
II-$CH^3OC^6H^4$, CH^3 >CH-CO-C^2H^5..	Eb = 262-265°/4	Semic. F. 116-117°	Cétone	
	D^0_4 = 1.047	Oxime 69-70°	C 0/0 74.69	74.97
Anisyl-2-pentanone-3	N^{15}_D = 1.518		H 0/0 8.20	8.33
III-$CH^3OC^6H^4$, C^2H^5, CH^3 >C-C(=O)H	Eb = 145/12 mm.	Semic. F. 144°	Semicarbazone	
	D^0_4 = 1.01		N 0/0 16.5	16. 8
			Oxime	
Anisyl-2-méthyl-2-butanal ..	N^{15}_D = 1.530	Oxime 87°	N 0/0 6.8	6.67

I. — *α et β Anisylméthyléthylglycols.*



$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^3)C^2H^5$

1° *Préparation.* — La préparation de ce glycol sous ses deux formes diastéréoisomères consiste comme, on le sait, dans l'action des dérivés organomagnésiens C^2H^5MgBr et CH^3MgI le premier sur l'anisyl-1-propanolone-1.2, le second sur l'anisyl-i-butanolone-1.2 ; toutefois, comme les deux produits ainsi obtenns sont liquides, on ne peut pas affirmer qu'ils constituent les deux diastéréoisomères α et β à l'état pur ; c'est seulement en se basant sur les nombreux faits déjà observés à ce sujet que l'on peut admettre qu'il en est bien ainsi. Comme d'autre part, la distillation de ces glycols, même dans le vide, s'accompagne d'une déshydratation partielle, on ne peut préciser avec sûreté aucune de leurs constantes physiques, et c'est seulement pour l'isomère β que nous avons donné le point d'ébullition dans le vide.

La préparation de l'isomère α ayant nécessité l'isolement d'un cétol non décrit, l'anisylpropanolone, je dirai quelques mots de la préparation de ce cétol ; celle de l'isomère β au contraire fait appel à un cétol déjà connu, l'anisyl-1-butanolone-1.2. (6).

a) *Préparation de l'anisyl-1-propanolone-1.2.* — Ce cétol a été obtenu en faisant agir l'iodure de magnésium méthyle sur l'amide anisylglycolique, celle-ci ayant été préparée par action de l'ammoniaque sur l'éther anisylglycolique provenant de l'alcoolyse chlor-

(6) Mc Kenzie, Luis, M. Tiffeneau, P. Weill, *Bull. Soc. Chim.*, 1929. t. 45, p. 414.

hydrique de la cyanhydrine de l'aldéhyde anisique. L'amide anisylglycolique étant peu soluble dans l'éther, on opère la condensation dans un grand volume de solvant et en présence d'un fort excès de réactif de Grignard. A la solution éthérée étendue de 8 mol. d'iodure de magnésium méthyle, on ajoute, par petites portions et en agitant énergiquement, 1 mol. d'amide. On termine la réaction en chauffant 2 heures au bain-marie. La décomposition du complexe et l'isolement du produit étant faite comme à l'ordinaire, on rectifie dans le vide. On obtient alors, avec un rendement très mauvais, le cétol cherché. C'est un liquide épais, d'odeur désagréable, faiblement coloré en jaune. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et, plus difficilement, la liqueur de Fehling. Il bout à 185-140° sous 25 mm. $n_D^{15} = 1.517$.

b) *Préparation des α et β anisyldialcoylglycols* $CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^3)C^2H^5$. — On condense une molécule de chacun des deux cétols avec 5 molécules d'un halogénure de magnésium alcoyle. L'action du bromure de magnésium éthyle sur l'anisyl-1-propanolone fournit l'isomère α qu'on purifie par entraînement à la vapeur. L'action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'anisyl-1-butanolone conduit à l'isomère β qu'on distille dans le vide (Eb. =206-208° sous 15 mm.).

2° *Déshydratation de l'anisylméthyléthylglycol : formation d'anisyl-3-pentanone-4 par migration de l'éthyle.* — J'ai effectué la déshydratation de l'anisylméthyléthylglycol β dans diverses conditions : par la chaleur, par l'acide sulfurique à 50 0/0 et par l'acide sulfurique concentré. Quel que soit le mode de déshydratation employé, ce glycol se déshydrate avec formation exclusive d'anisyl-3-pentanone-2, c'est-à-dire par élimination de l'oxhydryle secondaire et migration privilégiée du radical éthyle.

a) *Action de la chaleur.* — On chauffe pendant environ cinq minutes quelques grammes de glycol à son point d'ébullition sous la pression atmosphérique, puis on distille. Le produit obtenu est mis aussitôt en présence de semicarbazide en solution hydroalcoolique. On isole une semicarbazone fusible à 182° qui est celle de l'anisyl-3-pentanone-2 (I).

b) *Action de l'acide sulfurique à 50 0/0.* — On chauffe à reflux 5 gr. de glycol avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0. Après épuisement à l'éther et évaporation du solvant on rectifie le résidu à la pression atmosphérique ; le produit obtenu est alors combiné à la semicarbazide et fournit la semicarbazone de l'anisyl-3-pentanone-2 (I).

c) *Action de l'acide sulfurique concentré.* — 5 gr. de glycol sont projetés par petites portions dans 60 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à —5°. Une coloration rouge intense se produit. Après un contact de 10 minutes on verse sur de la glace. La coloration disparaît instantanément au contact de l'eau. On épuise à l'éther. Le résidu d'évaporation est distillé dans le vide pour séparer sommairement le produit de déshydratation des résines formées. Le distillat est mis en présence de semicarbazide et fournit la semicarbazone de l'anisyl-3-pentanone-2 (I).

II. — *Oxyde d'anisyl-1-méthyl-2-butène-1.*



1° *Préparation de l'oxyde.* — Cet oxyde a été obtenu en oxydant par l'acide perbenzoïque, l'anisyl-1-méthyl-2-butène-1, préparé par déshydratation de l'anisyl-1-méthyl-2-butanol-1, comme il est décrit ci-après.

a) *Préparation de l'anisyl-1-méthyl-2-butanol-1* $CH^3OC^6H^4.CHOH.CH(CH^3)C^2H^5$. — Cet alcool a été obtenu en condensant une molécule d'aldéhyde anisique diluée dans trois fois son volume d'éther anhydre avec une molécule et demie de bromure de magnésium butyle secondaire, dans les conditions habituelles. La réaction est violente; on la termine par un chauffage d'une demi-heure au bain-marie. Après décomposition par l'eau acidulée, épuisement à l'éther et traitement au bisulfite pour éliminer l'aldéhyde non transformé, on évapore l'éther et on soumet le résidu à la distillation dans le vide. On obtient ainsi, tout d'abord une petite quantité de dérivé éthylénique provenant de la déshydratation du carbinol, puis le carbinol lui-même passant entre 155° et 165° sous 35 mm, $d_0^{15} = 1.022$; $n_D^{15} = 1.525$; l'analyse fournit les pourcentages suivants : C 0/0, 74.9 ; H 0/0, 9.37 — Calculé : C 0/0, 74.2, H 0/0, 9.27.

b) *Préparation de l'anisyl-1-méthyl-2-butène-1* (7). — Ce composé s'obtient par déshydratation de l'anisyl-1-méthyl-2-butanol brut qu'on se contente de débarrasser par le bisulfite de l'aldéhyde anisique non transformé. On chauffe à reflux pendant une 1/2 heure en présence de ponce sulfurique; puis, après avoir séparé la ponce, on rectifie (Eb. = 248° sous 760 mm.). On obtient un liquide jaune clair à forte odeur anisée, de densité $d_0^{15} = 0.957$, d'indice $n_D^{15} = 1.542$, et dont l'analyse fournit les chiffres suivants : C 0/0, 81.6 ; H 0/0, 9.3. — Calculé : C 0/0, 81.82 ; H 0/0, 9.09.

c) *Préparation de l'oxyde d'anisyl-1-méthyl-2-butène-1.* — Cet oxyde a été obtenu par oxydation perbenzoïque en solution chloroformique de l'anisyl-1-méthyl-2-butène-1. Après le traitement habituel on rectifie l'oxyde qui distille à 135-140° sous 14 mm. C'est un liquide à odeur forte d'anis, donnant à l'analyse C 0/0, 75.6 ; H 0/0, 8,42. — Calculé ; C 0/0, 74,98 ; H 0/0, 8.33.

2° *Isomérisation de l'oxyde ; formation d'anisyl-3-pentanone-2.* — Une simple distillation à la pression ordinaire isomérise l'oxyde en un produit passant à 263-265°, donnant une seule semicarbazone, fusible à 182°, identifiée à celle de l'anisyl-3-pentanone-2 préparée synthétiquement (8). On peut donc conclure à la migration de l'éthyle qui l'emporte ainsi d'une manière exclusive sur le méthyle.

III. — *Iodhydrine de l'anisylméthyléthylglycol* (1).



Cette iodhydrine a été préparée en faisant agir l'iode en présence d'eau et d'oxyde jaune de mercure, sur l'anisyl-i-méthyl-2-butène-1

(7) Jeanne Lévy et P. Weill, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 135.
(8) Jeanne Lévy et P. Weill, *loc. cit.*

dissous dans l'éther (9). Sa constitution à été fixée par la détermination de la structure du produit que fournit sa déshalogénation par la potasse sèche. Préparée suivant la méthode habituelle, cette iodhydrine (1 mol.), en solution dans l'éther anhydre, a été laissée 2 jours en contact avec la potasse sèche pulvérisée (3 mol.). Après séparation de la potasse et évaporation de l'éther, on obtient par distillation dans le vide et avec un rendement de 35 0/0 un produit passant à 145° sous 12 mm. Celui-ci réduit le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling, forme une combinaison bisulfitique, et donne une oxime (F. 87°) et une semicarbazone (F. 144°) qui permettent de l'identifier à l'anisylméthyléthylacétaldéhyde.

Les dosages d'azote rapportés ci-dessus (produit III) concernant l'oxime et la semicarbazone confirment la formule brute de cet aldéhyde dont j'ai tenu à prouver la constitution en lui appliquant les trois méthodes suivantes de caractérisation :

a) *Oxydation argentique en acide anisylméthyléthylacétique.* — On oxyde l'aldéhyde en solution hydroalcoolique par l'oxyde d'argent fraîchement préparé. Après un chauffage de 1 heure au bain-marie, on isole un acide impur difficile à recristalliser mais fournissant un sel de potassium renfermant C 0/0 : 57.5 correspondant bien (10) au pourcentage de carbone calculé (C 0/0 : 56.4).

b) *Déshydratation de son oxime.* — Cette déshydratation est effectuée par chauffage de l'oxime avec l'anhydride acétique pendant deux heures. On obtient, avec un rendement de 75 0/0, le nitrile anisylméthyléthylacétique passant à 135-136° sous 6 mm., $d_0^{15} = 0.809$, $n_D^{15} = 1.519$, dont l'analyse confirme la formule. Trouvé N 0/0 7.13, calculé N 0/0 7.4.

c) *Action de l'acide sulfurique concentré : formation d'anisyl-2-pentanone-3.* Traité par l'acide sulfurique concentré à — 10° pendant 15 minutes, l'anisylméthyléthylacétaldéhyde se transforme en anisyl-2-pentanone-3 (II) par transposition une aldéhydocétonique comportant la migration de l'éthyle. Cette cétone a été identifiée par sa semicarbazone à l'anisyl-2-pentanone-3, préparée synthétiquement (cétone II).

IV. — *Préparation des cétones ayant servi à l'identification.*

L'obtention de l'anisyl-3-pentanone-2 (I) et de l'anisyl-2-pentanone-3 (II) a nécessité la préparation de l'anisyl-3-pentène-2 résultant lui-même de la déshydratation de l'anisyl-3-pentanol-3.

a) *Préparation de l'anisyl-3-pentanol-3* $CH^3OC^6H^4C(OH)(C^2H^5)^2$. — Ce carbinol a été obtenu par action d'une molécule d'anisate d'éthyle diluée dans deux fois son volume d'éther anhydre sur trois molécules de bromure magnésium éthyle. Le complexe magnésien est décomposé et traité à la façon habituelle ; on obtient le carbinol brut qu'on rectifie dans le vide. Il bout vers 147-148° sous

(9) LIPMANN, *C. R.*, t. **63**, p. 968 ; BOUGAULT, *C. R.*, 1900, t. **131**, p. 529.
(10) Dosage fait par la méthode de microdosage de NICLOUX (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, t. **9**, p. 510).

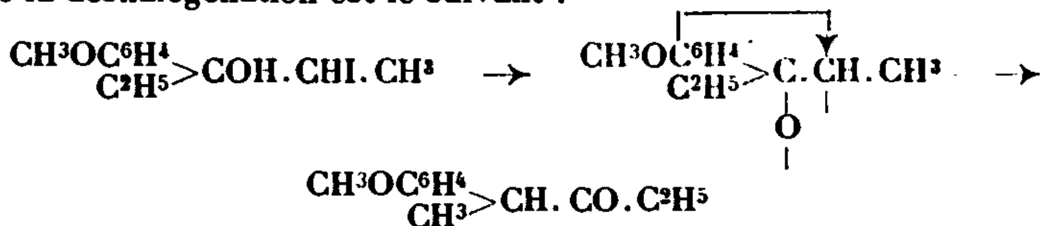
20 mm. (R^t = 85 0/0) ; sa pureté insuffisante n'a pas permis de déterminer ses constantes.

b) *Préparation de l'anisyl-3-pentène-2* $CH^3OC^6H^4(C^2H^5)C=CH.CH^3$. — Le carbinol brut décrit ci-dessus est chauffé à reflux environ 1/2 heure à la pression ordinaire en présence de ponce sulfurique et à une température inférieure de 100° à sa température d'ébullition. Après séparation de la ponce on distille plusieurs fois le carbure éthylénique formé. Les rendements sont d'environ 75 0/0 à partir de l'anisate d'éthyle. L'anisyl-3-pentène-2 est liquide ; il bout à 235° sous la pression ordinaire, sa densité est $d_0^{15} = 1.0004$, son indice $n_D^{15} = 1.539$; il donne à l'analyse les pourcentages : C 0/0, 81.45 ; H 0/0, 8.96. — Calculé : C 0/0, 81.81 ; H 0/0, 9.09.

c) *Préparation de l'anisyl-3-pentanone-2* $CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH.CO.CH^3$ (I). — Cette cétone provient de l'isomérisation de l'oxyde préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le dérivé éthylénique ci-dessus.

L'oxyde d'anisyl-3-pentène-2 ainsi préparé s'isomérise sous l'action de la chaleur par rupture du pont oxydique du côté du carbone porteur de l'anisyle et migration consécutive d'hydrogène. L'oxydation de l'anisyl-3-pentène-2 a été effectuée par une solution chloroformique d'acide perbenzoïque. Après le traitement habituel on distille le produit brut obtenu qui est déjà isomérisé en partie au cours de ces opérations. On termine l'isomérisation par distillation à la pression ordinaire et l'on obtient, avec de bons rendements, l'anisyl-3-pentanone-2 (I) dont les constantes ont été données dans le tableau précédent.

d) *Préparation de l'anisyl-2-pentanone-3* $CH^3OC^6H^4(CH^3)CH.CO.C^2H^5$. — Cette cétone provient de la déshalogénation, au moyen de la potasse sèche, de l'iodhydrine obtenue par fixation de l'acide hypoiodeux sur l'anisyl-3-pentène-3. L'iode se fixe sur le carbone monosubstitué et la déshalogénation fournit la cétone cherchée, par migration de l'anisyle plus mobile que les radicaux acycliques éthyle ou propyle. Le schéma de la fixation d'acide hypoiodeux et de la déshalogénation est le suivant :



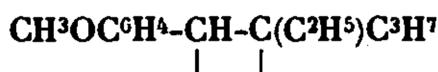
L'identification de cette cétone avec celle qu'a fournie à Mme Dvoleitzka-Gombinska (11) la méthylation de l'anisyl-1-butanone-2 justifie l'emploi de cette méthode dont les rendements sont satisfaisants.

A 1 mol. d'auisyl-3-pentène-2 mis en solution dans l'éther aqueux tenant en suspension 1/2 mol. d'oxyde jaune de mercure, on ajoute par petites portions et en agitant fortement 2 mol. d'iode. Les additions successives d'iode ne sont faites qu'après décoloration partielle

(11) Mme Dvoleitzka-Gombinska, Thèse de doctorat, Paris 1929.

de la liqueur. La fixation de l'acide hypoiodeux est très rapide ; la chaleur dégagée dans la réaction nécessite un refroidissement extérieur. Après la dernière addition d'iode, on sépare par décantation la solution éthérée du précipité d'iodure mercurique ; on la lave jusqu'à décoloration avec une solution diluée d'hyposulfite de sodium puis, après séchage par le sulfate de sodium, on laisse 12 heures en contact avec 4 mol. de potasse finement pulvérisée. Le résidu de l'évaporation de l'éther au bain-marie est alors rectifié dans le vide. On recueille ainsi l'anisyl-2-pentanone-3 (II), dont les constantes figurent au tableau ci-dessus.

2me Partie. — *Série de l'anisyléthylpropyléthylène.*



$CH^3OC^6H^4\text{-}CH\text{-}C(C^2H^5)C^3H^7$

Je me suis borné, dans cette série, à étudier la déshydratation de l'anisyléthylpropylglycol qui sera précédée du tableau des cétones isomères susceptibles de se former dans cette déshydratation :

Cétones $C^{14}H^{20}O^2$	Pts d'ébullition Densités– Indices de réfract.	Semicarbazones Oximes (Pts de fusion)	Analyses des cétones ou de leurs dérivés	
			Calculé	Trouvé
I–$CH^3OC^6H^7$ C^3H^7 >CH–CO–C^2H^5... Anisyl-4-heptanone-3.......	Eb = 273°/760 mm. $N_D^{15} = 1.521$	Semic. 129°	Semicarbazone N 0/0 15.16	15.36
II–$CH^3OC^6H^4$ C^2H^5 >CH–CO–C^3H^7.. Anisyl-3-heptanone-4	Eb = 165°/25 mm. $D_0^4 = 1.019$ $N_D^{15} = 1.511$	Semic. 137° Oxime 87–88°	Oxime N 0/0 5.95	5.85

I. — *Anisyléthylpropylglycols*



$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(C^2H^5)C^3H^7$ α et β.

1° *Préparation des glycols.* — Les deux isomères α et β des anisyléthylpropylglycols ont été obtenus, le premier par action du bromure de magnésium propyle sur l'anisyl-butanolone-1.2 (12), déjà décrit ; le second par action du bromure de magnésium éthyle sur l'anisyl-1-pentanolone-1.2, non encore décrit et dont je rapporte ci-après la préparation :

a) *Préparation de l'anisyl-1-pentanolone-1.2.* — Ce cétol a été préparé par action de 5 molécules de bromure de magnésium propyle sur 1 mol. d'amide anisylglycolique dans des conditions identiques à celles qui ont été indiquées pour la préparation de l'anisyl-1-propanolone-1.2 décrite plus haut. Le rendement de la réaction est meilleur que pour ce dernier et l'on isole ainsi l'anisyl-1-pentanolone-1.2 qui distille à 178° sous 12-13 mm. ($d_0^4 = 1.111$, $n_D^{15} = 1.537$) ;

(12) Mc Kenzie, M. Luis, M. Tiffeneau, P. Weill, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 414.

l'analyse fournit les pourcentages C 0/0, 69.7; H 0/0, 7.57 (Calculé : C 0/0, 69.2; H 0/0. 7.69).

b) *Préparation des anisyléthylpropylglycols α et β*. $CH^3OC^6H^4$.$CHOH.COH(C^2H^5)C^3H^7$. — La condensation d'une molécule d'anisyl 1-butanolone-1.2 avec 5 molécules de bromure de magnésium propyle fournit, après la décomposition habituelle, l'isomère α qui, récristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 91-92° et renferme : C 0/0, 69.8; H 0/0, 9.22 (Calculé : C 0/0, 70.6; H 0/0, 9.24). L'isomère β, qui s'obtient dans les mêmes conditions par action du bromure de magnésium éthyle sur l'anisyl-1-pentanolone-1.2, est fusible à 79-80° et donne à l'analyse les pourcentages suivants : C 0/0, 69.9; H 0/0, 9.27 (Calculé : C 0/0, 70 6; H 0/0, 9.24).

2° *Déshydratation de l'anisyléthylpropylglycol : formation d'anisyl-4-heptanone-3* (I). — Les anisyléthylpropylglycols α et β ont été soumis à l'action déshydratante de la chaleur ou de l'acide sulfurique à différentes concentrations et ont fourni l'un et l'autre le même produit de transposition, l'anisyl-4-heptanone-3 résultant d'une transposition semipinacolique avec migration exclusive du radical propyle.

a) *Action de la chaleur*. — On chauffe à reflux pendant cinq minutes environ quelques grammes de glycol à la pression atmosphérique, puis on distille le produit obtenu qu'on fait réagir avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide. La semicarbazone qu'on sépare est identifiée à celle de l'anisyl-4-heptanone-3 (I).

b) *Action de l'acide sulfurique à 50 0/0*. — On chauffe à reflux 5 gr. de glycol avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0. Après épuisement à l'éther et distillation de celui-ci, on rectifie à la pression atmosphérique le produit obtenu qui, ultérieurement combiné à la semicarbazide, fournit ainsi une semicarbazone identique à celle de l'anisyl-4-heptanone-3 (I).

c) *Action de l'acide sulfurique concentré*. — 5 gr. de glycol sont projetés par petites portions dans 60 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à — 5°. Une coloration brun rouge se produit. Après un contact de 10 minutes on verse sur de la glace. La coloration disparaît instantanément au contact de l'eau. On sépare par une distillation sommaire le produit de déshydratation des résines formées. Le distillat est mis en présence de semicarbazide et fournit la semicarbazone de l'anisyl-4-heptanone-3 (I).

II. — *Préparation de l'anisyl-4-heptanone-3 et de l'anisyl-3-heptanone-4 destinées aux identifications.*

L'anisyl-4-heptanone-3 et l'anisyl-3-heptanone-4 ont été préparées l'une et l'autre à partir de l'anisyl-4-heptène-3 obtenu par déshydratation de l'anisyl-4-heptanol-3; ces diverses préparations sont décrites ci-après.

a) *Préparation de l'anisyl-4-heptène-3* $CH^3OC^6H^4(C^3H^7)C{=}CH$. C^2H^5. — On fait réagir une molécule d'anisate d'éthyle sur trois molécules de bromure de magnésium propyle. Le complexe, décomposé à la façon habituelle, fournit une forte proportion de dérivé

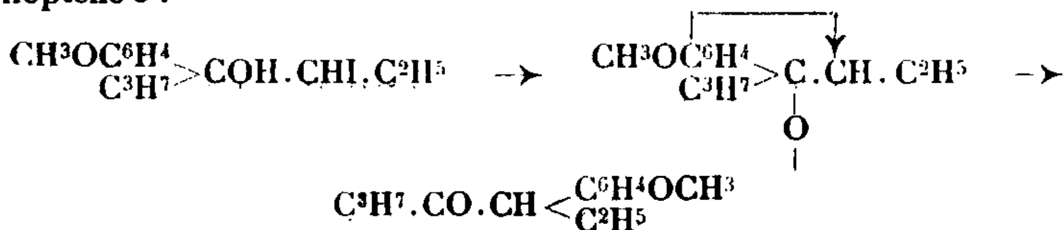
éthylénique provenant de la déshydratation spontanée du carbinol attendu. L'anisyl-4-heptène-3 bout à 260° sous 760 mm., $d_0^{15} = 0.970$; $n_D^{15} = 1.528$; il renferme : C 0/0, 81.5; H 0/0, 9.64. — Calculé : C 0/0, 82.3; H 0/0, 9.64.

b) *Préparation de l'anisyl-4-heptanone-3* $CH^3OC^6H^4(C^3H^7)CH-CO.C^2H^5$ (I). — Cette cétone a été obtenue par isomérisation de l'oxyde d'anisyl-4-heptène. Cet oxyde, soumis à l'action de la chaleur, s'isomérise en effet par rupture de l'oxygène pontal du côté du carbone porteur de l'anisyle et migration de l'hydrogène.

L'oxydation de l'anisyl-4-heptène-3 a été effectuée par une solution chloroformique d'acide perbenzoïque. Après le traitement habituel, le produit brut obtenu est distillé, d'abord dans le vide à 150-160° sous 18 mm., puis à 285° sous 760 mm.

Isomérisation de l'oxyde d'anisyl-4-heptène-3 : formation d'anisyl-4-heptanone-3 (I). — L'isomérisation de cet oxyde est extrêmement difficile et n'est obtenue que par des méthodes brutales. Il a fallu, pour obtenir l'anisylheptanone, isomériser l'oxyde par l'acide sulfurique concentré. Comme on peut toujours craindre que dans de telles conditions la réaction ne se passe pas normalement et comporte des transpositions moléculaires, j'ai tenu à chauffer l'oxyde à reflux sans addition d'aucun réactif, jusqu'à obtenir son isomérisation après 10 heures de chauffage. Les deux procédés ont fourni un unique et même produit, ce qui justifie l'emploi de l'acide concentré. A 100 cm³ d'acide sulfurique refroidi à — 5° on ajoute goutte à goutte 8 gr. d'oxyde. La solubilisation est immédiate et accompagnée d'une intense coloration brune. Après 10 minutes de contact, on jette sur de la glace, épuise à l'éther, puis on évapore les éthers séchés et neutralisés. Le produit brut d'isomérisation fournit au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une semicarbazone qui, après deux cristallisations dans l'alcool, fond à 129° au bain sulfurique. Régénérée à partir de sa semicarbazone, l'anisyl-4-heptanone-3 (I) est obtenue pure, avec les constantes indiquées dans le tableau d'ensemble placé au début de la deuxième partie de ce mémoire.

Préparation de l'anisyl-3-heptanone-4 $CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH-CO-C^3H^7$ (II). — On a préparé cette cétone par déshalogénation de l'iodhydrine résultant de la fixation de l'acide hypoiodeux sur l'anisyl-4-heptène-3 :



La cétone obtenue de cette façon a été identifiée à celle que Mme Dvoleitzka-Gombinska (13) a obtenue par éthylation de l'anisylpentanone-2. A 1 mol. d'anisyl-4-heptène-3 en solution dans l'éther hydraté et tenant en suspension 1/2 mol. d'oxyde jaune de mercure, on ajoute, par petites portions et en agitant, 2 mol. d'iode.

(13) DVOLEITZKA-GOMBINSKA (*loc. cit*).

Après addition de la totalité de l'iode, les éthers séparés de l'iodure mercurique par décantation sont séchés, lavés comme d'habitude et additionnés de 1 mol. de potasse finement pulvérisée. On décante au bout de 24 heures. Le résidu de l'évaporation des éthers au bain-marie est rectifié dans le vide. On recueille l'anisyl-3-heptanone-4 (II) dont les constantes ont été données dans le tableau d'ensemble.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

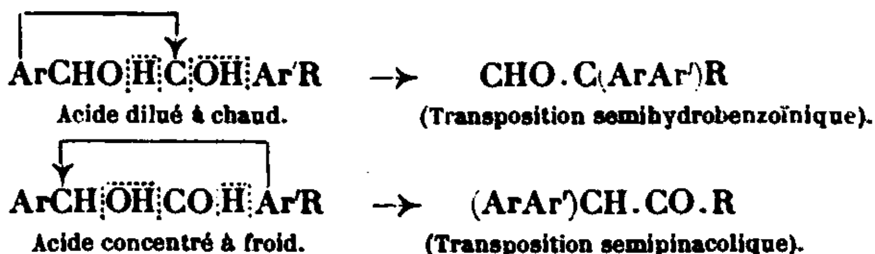
N° 145. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XV. Aptitudes migratrices du radical phényle. Déshalogénation des iodhydrines de la méthylhydrobenzoïne; transpositions semihydrobenzoïnique et semipinacolique; par M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY.

(2.9.1931.)

On sait la curieuse particularité que présentent les deux transpositions étudiées par nous depuis de longues années, la semihydrobenzoïnique et la semipinacolique. Ces deux transpositions sont en effet susceptibles de se produire presque à volonté, l'une ou l'autre, à partir des mêmes types de glycols et d'oxydes d'éthylène trisubstitués de formule générale Ar.CH.C(RR′) et Ar.CH.C(Ar′R), en faisant simplement varier soit la nature des radicaux Ar, Ar′, R ou R′, soit la concentration de l'acide sulfurique employé pour la déshydratation de ces glycols ou pour l'isomérisation de ces oxydes d'éthylène.

Nous avons suffisamment insisté dans nos mémoires introductifs sur l'influence qu'exercent à cet égard les capacités affinitaires des radicaux aryliques et acycliques substituants.

Nous nous bornerons à rappeler ici, par deux exemples typiques, l'influence analogue qu'exercent par exemple sur la déshydratation d'une alcoylhydrobenzoïne, les variations de concentration du réactif sulfurique, celui-ci pouvant, suivant qu'il est dilué ou concentré, provoquer tantôt l'élimination de l'oxhydryle tertiaire (transposition semihydrobenzoïnique), tantôt celle de l'oxhydryle secondaire (transposition semipinacolique).



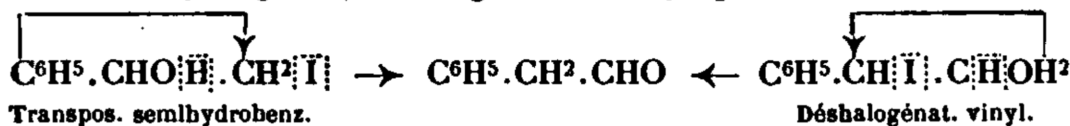
Si surprenante que soit cette élimination de l'oxhydryle secondaire dont nous avons tenu, étant donnée son importance au point de vue du problème des capacités affinitaires, à démontrer la réalité, on doit la tenir pour définitivement acquise et, aux nombreuses preuves directes accumulées jusqu'ici en faveur de cette conception,

nous avons pensé que des preuves par analogie pourraient nous être fournies par l'étude des deux iodhydrines qui correspondent précisément aux glycols ci-dessus :

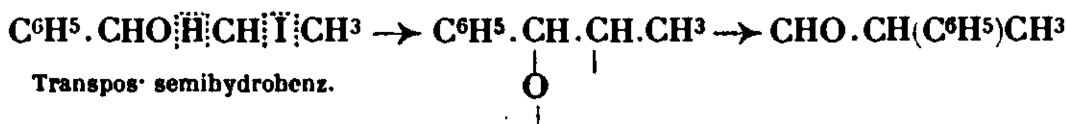

(I) Ar.CHOH.CI(Ar'R)


(II) Ar.CHI.COH(Ar'R)

Déjà l'un de nous, dès 1906, avait envisagé tout le parti que l'on pouvait tirer d'une telle étude des iodhydrines en général (1). Le cas le plus simple fut examiné, celui des iodhydrines $C^6H^5.CHOH.CH^2I$ et $C^6H^5.CHI.CH^2OH$ que l'on obtient facilement, la première par fixation de IOH sur le styrolène, la seconde, par action de IH sur l'oxyde de styrolène. Or, soumises à l'action du nitrate d'argent, ces iodhydrines donnent, toutes deux, le même phénylacétaldéhyde, l'une (2), par migration phénylique privilégiée (transposition semihydrobenzoïnique), l'autre (3), par migration nécessaire de l'atome d'hydrogène (déshalogénation vinylique).

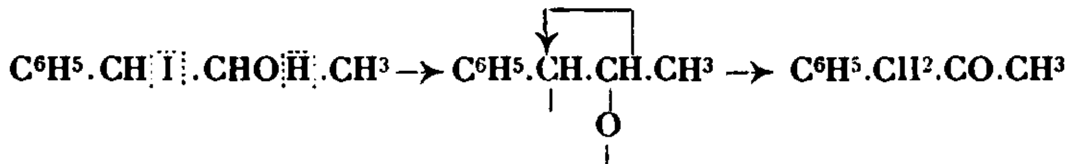


L'étude des deux iodhydrines isomères, homologues immédiats des précédentes, a été reprise récemment par Mme Dvoleitzka-Gombinska (4); elle a conduit à des conclusions analogues, non seulement en ce qui concerne l'une de ces iodhydrines qui subit la transposition semihydrobenzoïnique ci-après :



mais également en ce qui concerne la seconde iodhydrine dont la déshalogénation comporte, comme on l'a schématisé ci-dessous, deux mécanismes possibles, l'un suivant le type vinylique, avec migration nécessaire de l'hydrogène oxhydrylique, l'autre suivant un type spécial comportant une migration préférentielle de l'hydrogène non oxhydrylique, l'aptitude migratrice de celui-ci l'emportant sur celle de méthyle.





Toutefois ces essais ne nous apportaient qu'une satisfaction par-

(1) M. TIFFENEAU, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 650; *Bull. Soc. chim.*, 1907, t. 1, p. 1214.
(2) M. TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 170.
(3) Un examen rétrospectif de nos mémoires antérieurs nous a permis de constater que ce fait n'avait jamais été publié.
(4) Mme DVOLEITZKA-GOMBINSKA, *Thèse de doctorat ès sciences Physiques*, Paris, 1929.

tielle, car si l'une des iodhydrines par sa déshalogénation, pouvait se transposer suivant le type semihydrobenzoïnique, l'autre était incapable dans les mêmes conditions de donner lieu à une transposition semipinacolique, puisque pour que celle-ci se produise il aurait fallu que l'iodhydrine envisagée dérivât non plus d'un glycol bisecondaire, mais d'un glycol secondaire tertiaire.

Nous fûmes donc amenés à entreprendre l'étude des iodhydrines de tels glycols secondaires tertiaires, notamment celle des iodhydrines des aryldialcoylglycols. Après que l'un de nous eut, en collaboration avec M. Orékhoff (5), montré que l'iodhydrine du phényldiméthylglycol préparée par fixation de IOH sur le diméthylstyrolène possède la structure $C^6H^5.CHI.COH(CH^3)^2$ et donne lieu par sa déshalogénation à une transposition semipinacolique avec formation de la cétone $C^6H^5(CH^3)CH.CO.CH^3$, nous eûmes la surprise, après quelques interprétations erronées proposées par nous au début (6), de constater que l'iodhydrine de l'anisyldiméthylglycol, préparée dans les mêmes conditions que la précédente, possède une structure toute différente $CH^3OC^6H^4.CHOH.CI(CH^3)^2$, et que cette iodhydrine conduit, par la même déshalogénation argentique, à un aldéhyde trisubstitué formé par transposition semihydrobenzoïnique.

Grâce à ces deux types d'iodhydrines, nous étions donc en mesure de réaliser l'une ou l'autre des deux transpositions semihydropinacolique et semihydrobenzoïnique.

Toutefois nous avons estimé qu'il serait plus convaincant de réaliser ces deux transpositions, non plus à partir de deux iodhydrines différentes, l'une phénylée, l'autre anisylée, mais bien en partant de deux iodhydrines isomères dont il était possible de réaliser la préparation en recourant aux méthodes rappelées ci-dessus, à savoir fixation de IOH sur une double liaison et addition de IH à un oxyde d'éthylène. Appliquées au méthylstilbène $C^6H^5.CH=C(CH^3)C^6H^5$ et à l'oxyde d'éthylène correspondant, ces deux réactions nous ont permis d'obtenir les deux iodhydrines $C^6H^5.CHOH.CI(CH^3)C^6H^5$ (I) et $C^6H^5.CHI.C(OH)(CH^3)C^6H^5$ (II) dont la dernière, celle dans laquelle l'iode est fixé sur le carbone le moins substitué, provient de l'addition de IOH sur le méthylstilbène, ce qui confirme les règles d'addition fixées antérieurement par l'un de nous (7), et dont l'autre (I) provient de l'action de IH sur l'oxyde de méthylstilbène.

Soumises à l'action éliminatrice de IH réalisée par le nitrate d'argent, ces deux iodhydrines ont donné lieu, l'une (I) à une transposition semihydrobenzoïnique avec formation d'aldéhyde trisubstitué (8), l'autre (II) à une transposition semipinacolique typique

(5) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 814.

(6) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 776-9; 1927, t. **41**, p. 416; 1931 voir ce numéro p. 1713.

(7) Tiffeneau, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 640; *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 337.

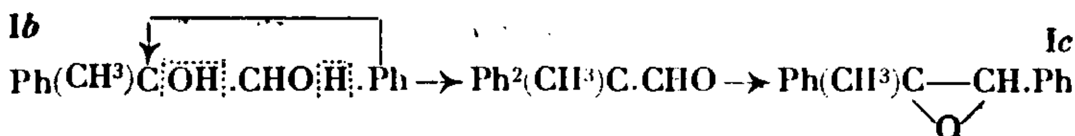
(8) Il aurait pu se produire également une déshalogénation vinylique qui eût conduit sans transposition à la méthyldésoxybenzoïne $C^6H^5(CH^3)CH.CO.C^6H^5$; mais dans ce cas l'hydrogène non oxhydrylique du groupe alcool secondaire CHOH est stable.

avec formation de diarylcétone, toutes deux comportant une migration exclusive du phényle qui, dans la première, l'emporte sur H, et dans la seconde, sur CH^3.





On voit que, dans le premier cas, la déshalogénation de l'iodhydrine I*a* conduit au même produit aldéhydique que celui formé, soit dans la déshydratation de la méthylhydrobenzoïne (I*b*) par l'acide sulfurique dilué à chaud (9), soit également, comme nous l'avons montré plus loin, dans l'isomérisation par la chaleur (10) de l'oxyde d'éthylène correspondant (I*c*) :



Dans le second cas, la déshalogénation de l'iodhydrine (II*a*) conduit au même produit cétonique que la déshydratation (II*b*) des alcoylhydrobenzoïnes (11) à l'exception toutefois de la méthylhydrobenzoïne (12) :



Les analogies que présentent entre elles les réactions typiques de chacun de ces groupes (I*a*, I*b*, I*c*) et (II*a*, II*b*) sont évidentes. Elles présentent un intérêt tout particulier dans le cas du groupe II qui concerne la transposition semipinacolique. On peut donc trouver dans ces expériences, non seulement une nouvelle démonstration de la réalité de la transposition semipinacolique que prouvaient déjà la déshalogénation d'autres iodhydrines, ainsi que la désamination de certains aminoalcools, mais encore une preuve par analogie de ce qu'une telle transposition peut également s'appliquer à la déshydratation des alcoylhydrobenzoïnes.

On notera également que la réaction de déshalogénation du type semipinacolique (II*a*) comporte une migration privilégiée du phényle ; on peut donc conclure comme nous l'avons maintes fois signalé (13) que les aptitudes migratrices du phényle l'emportent d'une manière exclusive sur celle du méthyle.

(9) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chim. Phys.*, 1909, t. 16, p. 237.

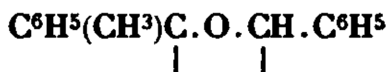
(10) Dans ces réactions on sait que la chaleur se comporte comme l'acide dilué.

(11) L'isomérisation des acides correspondants par l'acide sulfurique concentrée n'a pas été étudiée.

(12) Avec la méthylhydrobenzoïne, la déshydratation a toujours lieu avec élimination de l'oxhydryle tertiaire, ce qui peut s'expliquer par la grande capacité affinitaire du méthyle d'où $C^6H^5 + CH^3 > C^6H^5 + H$ alors que pour les autres radicaux alcoylés on a $C^6H^5 + R = C^6H^5 + H$.

(13) TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys*, 1907, (8) t. 10, p. 170.

I. — Oxyde de méthylstilbène.
Syn. : Oxyde de diphényl-1.2-propène-1.



Préparation et isomérisation.

Préparation. — Suivant les indications déjà données dans nos précédents articles, cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le méthylstilbène qu'on obtient par déshydratation du diphényl-1.3-propanol $C^6H^5(CH^3)COH.CH^2C^6H^3$ préparé lui-même soit par action du chlorure de magnésiumbenzyle sur l'acétophénone, soit par action du bromure de magnésium phényle sur la phénylacétone.

On parvient ainsi à isoler un produit solide qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 45-46° et qui constitue l'oxyde de méthylstilbène.

Analyse. — Subst., 0gr,131 ; CO^2 0gr,413 ; H^2O, 0gr,083 ; C 0/0, 85,8 ; H 0/0 7,01. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,7 ; H 0/0, 6,6.

Soumis à l'action de la chaleur cet oxyde s'isomérise comme il est décrit ci-dessous en aldéhyde diphénylméthylacétique. Son hydratation par chauffage avec de l'eau faiblement acidulée par ClH le transforme en α-méthylhydrobenzoïne fusible à 94° (14) Par agitation de cet oxyde avec une solution concentrée d'acide iodhydrique on obtient l'iodhydrine tertiaire de la méthylhydrobenzoïne (voir § II).

Isomérisation de l'oxyde de méthylstilbène. Formation de diphényl-2.2-propanal. — Par simple distillation à la pression ordinaire, l'oxyde de méthylstilbène s'isomérise quantitativement en une substance qui bout à 305-306° et qui fournit une semicarbazone fusible à 192-193° ; celle-ci a été identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone du diphényl-2.2-propanal (15) préparée antérieurement. L'isomérisation a donc lieu par rupture de la liaison oxydique avec le carbone disubstitué et migration du radical phényle.

II. — Iodhydrine tertiaire de la méthylhydrobenzoïne.
Syn. : Diphényl-1.2-iodo-2-propanol-1



Préparation. — A 4 grammes d'oxyde de méthylstilbène on ajoute la quantité théorique d'une solution concentrée de IH. On agite, puis on laisse eu contact pendant deux heures. On isole le produit formé par épuisement à l'éther. On en prélève quelques cm^3 on chasse l'éther dans le vide et on fait réagir sur l'huile résiduelle une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide. On n'obtient aucun produit cristallisé ce qui prouve que dans ces conditions l'acide iodhydrique n'a pas produit l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène.

(14) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1360.
(15) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Phys. Chim.*, 1909 (8), t. 16 p. 237.

Déshalogénation argentique : formation de diphénylméthylacétaldéhyde. — Sur la plus grande partie des éthers on fait réagir une solution de nitrate d'argent concentré. Après séparation du précipité formé, on obtient une huile dans laquelle se trouvent quelques cristaux que l'on identifie à la méthylhydrobenzoïne. L'huile résiduelle traitée par la semicarbazide fournit une semicarbazone abondante qu'on fait recristalliser et qui est identique à celle du diphényl-2.2-propanal obtenu par isomérisation de l'oxyde de méthylstilbène.

III. — Iodhydrine secondaire de la méthylhydrobenzoïne.
Syn. : Diphényl-1.2-iodo-1-propanol-2.



$$CH^3(C^6H^5)COH.CHI.C^6H^5$$

Préparation. — L'iodhydrine secondaire de la méthylhydrobenzoïne est préparée par action de IOH sur le méthylstilbène obtenu lui-même par déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant, 10 gr. de méthylstilbène sont dissous dans de l'éther aqueux contenant en suspension 10 gr. de HgO ; on ajoute peu à peu par petites portions et en agitant énergiquement 48 g. d'iode. Quand tout l'iode est fixé, on décante la solution éthérée et on la lave avec des solutions d'hyposulfite de sodium et d'iodure de potassium, puis avec de l'eau pure. L'iodhydrine n'est pas isolée on la soumet directement en solution éthérée à la déshalogénation.

Déshalogénation argentique : formation de diphényl-1.1-propanone-2. — A l'iodhydrine ainsi formée et en solution dans l'éther, on ajoute peu à peu une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent. Un abondant précipité se forme. On décante la solution éthérée ; celle-ci est lavée, séchée et évaporée. Du résidu on isole la diphényl-1.1-propanone-2 fusible à 61° ; ou en prépare la semicarbazone (F. 165°) qu'on identifie avec un échantillon obtenu par une autre voie (16).

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 146. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XVI. Aptitudes migratrices des radicaux alcoylés comparés entre eux et par rapport aux radicaux arylés. Influence du radical anisyle sur la déshydratation de quelques diarylalcoylglycols et sur l'isomérisation des oxydes correspondants ; par M. P. WEILL (1).

(23.9.1931.)

L'étude de la déshydratation des α-glycols secondaires tertiaires, fournit, comme on sait, maints exemples de l'influence que peuvent exercer sur la stabilité des groupements alcooliques, les divers radicaux qui s'y trouvent fixés. C'est ainsi que, suivant la nature

(16) Stoermer, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2292. — Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 127.

(1) On trouvera des détails expérimentaux plus nombreux dans la thèse de Doctorat publiée en 1929 (P. Weill, Paris, 1929).

des radicaux et également suivant les conditions expérimentales, cette déshydratation peut s'effectuer d'après trois modes différents, dont les mécanismes ont été longuement décrits et discutés dans les mémoires précédents et dont les schémas sont rappelés ci-dessous

$Ar.CH\boxed{OH}.CO\boxed{H}(R)R'$	déshydratation semipinacolique	(I)
$Ar.CHO\boxed{H}.C\boxed{OH}(R)R'$	déshydratation semihydrobenzoïnique	(II)
$Ar.C\boxed{H}OH.C\boxed{OH}(R)R'$	déshydratation vinylique	(III)

L'étude de la déshydratation de ces glycols conduit, comme on le voit, à envisager deux phénomènes distincts qui dépendent le plus souvent de la nature des radicaux en présence (2) : d'une part, la stabilité différente des deux oxhydryles et l'élimination privilégiée de l'un d'entre eux ; d'autre part, les différences de stabilité des deux hydrogènes de la fonction alcool secondaire. Nous examinerons successivement ces deux phénomènes.

En ce qui concerne l'élimination privilégiée de l'un des deux oxhydryles dans les α-glycols secondaires tertiaires, divers travaux antérieurs (2) ont montré que l'oxhydryle secondaire est moins stable au voisinage d'un anisyle qu'au voisinage d'un phényle ; autrement dit, comparativement au radical phényle, le radical anisyle diminue beaucoup plus la stabilité de l'oxhydryle secondaire qui est fixé sur le même carbone que lui.

En ce qui concerne d'autre part les modalités de l'élimination de l'atome d'hydrogène destiné à s'unir à l'oxhydryle pour former la molécule d'eau éliminée, on a pu (3) avec les glycols d'un autre type, montrer qu'il suffit de substituer un anisyle à un phényle pour que soit entièrement changé à ce point de vue le mode réactionnel. En effet, dans la déshydratation des phényldiarylglycols possédant un radical phényle au voisinage de la fonction alcool secondaire, c'est l'hydrogène directement lié au carbone secondaire qui s'élimine avec l'oxhydryle tertiaire $C^6H^5C\boxed{H}OH.C\boxed{OH}(Ar)Ar$; au contraire, dans la déshydratation des anisyldiarylglycols, qui diffèrent des précédents par la présence d'un anisyle au voisinage de l'oxhydryle secondaire, c'est l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire qui s'élimine $CH^3OC^6H^4.CHO\boxed{H}.C\boxed{OH}(Ar)Ar'$.

Ainsi la substitution d'un anisyle au phényle dans certains α-glycols secondaires tertiaires modifie non seulement la stabilité des oxhydryles, mais encore celle des atomes d'hydrogène destinés à se combiner à l'un d'entre eux.

Je me suis proposé dans ce travail d'étendre les rechercches concernant l'influence de la substitution de l'anisyle au phényle en les appliquant, soit à la déshydratation de quelques glycols du type Ar.CHOH.COH(Ar)R, soit à l'isomérisation de divers oxydes d'éthylène de formule $(Ar)^2C.O.CH.R$.

A cet effet, j'ai étudié, d'une part, trois diarylalcoylglycols symé-

(2) M. Tiffeneau et A. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 422.
(3) M. Tiffeneau et A. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 445.

triquement diarylés, dont j'ai préparé, pour chacun d'eux les deux diastéréoisomères (4),

(I) An.CHOH.COH(C^2H^5)Ph Anisylphényléthylglycol
(II) An.CHOH.COH(C^2H^5)An Dianisyléthylglycol
(III) An.CHOH.COH(CH^3)An Dianisylméthylglycol

d'autre part, les trois oxydes d'éthylène suivants qui appartiennent à la série diarylée dissymétrique (4).

(I) An(C^6H^5)C.O.CH.C^2H^5 (II) $(An)^2$.C.O.CH.C^2H^5
(III) $(An)^2$.C.O.CH.CH^3

J'envisagerai successivement dans cette introduction, la déshydratation des trois glycols ci-dessus et l'isomérisation des trois oxydes d'éthylène correspondants, mais dissymétriquement diarylés.

1° *Déshydratation des glycols* An.CHOH.C(OH)(R)Ar. Cette déshydratation a été effectuée soit par la chaleur seule, soit par la chaleur et l'acide sulfurique à 20 0/0 et à 50 0/0, soit encore par l'acide sulfurique concentré à froid. Les trois glycols envisagés, que nous étudions séparément plus loin, se partagent au point de vue de leur déshydratation en deux groupes *a* et *b*.

a) *Anisylphényléthylglycol* (I). — Quelles que soient les conditions opératoires la déshydratation de ce glycol a lieu suivant le mode semipinacolique [schéma 1] avec migration du radical phényle.

On peut donc conclure, d'une part que la somme des capacités affinitaires de l'anisyle et de l'hydrogène est supérieure à celle du phényle et de l'éthyle, d'autre part, que les aptitudes migratrices du phényle sont, comme on l'avait maintes fois observé, supérieures à celles de l'éthyle.

b) *Dianisyléthylglycol et dianisylméthylglycol* (II et III). — Pour ces deux glycols la complexité des faits est beaucoup plus grande. On observe en effet, pour ces glycols, les trois modes de déshydratation : semipinacolique, semihydrobenzoïnique et vinylique. Ces trois modalités se produisent tantôt isolément, tantôt simultanément, suivant le glycol envisagé et les conditions expérimentales employées, comme le montre le tableau ci-après, dans lequel les trois diarylalcoylglycols envisagés (*a* et *b*) ont été réunis.

Glycols soumis à la déshydratation	Chaleur	Acide sulfurique dilué	Acide sulfurique à 66°
(I) An.CHOH.COH(Ph)C^2H^5..	Semipinacolique	Semipinacolique	Semipinacolique
(II) An.CHOH.COH(An)C^2H^5..	Sémihydrobenz. Semipinacolique	Sémihydrobenz. Semipinacolique	Semipinacolique
(III) An.CHOH.COH(An)CH^3..	Semihydrobenz.	Semihydrobenz.	Vinylique

Ainsi une différence considérable apparait entre le premier de

(4) Les deux premiers glycols diffèrent par le remplacement d'un phényle par un anisyle, tandis que le deuxième et le troisième ne diffèrent que par leur radical alcoylé (méthyle au lieu d'éthyle). Les oxydes d'éthylène étudiés présentent entre eux les mêmes différences.

ces glycols et les deux autres, différence qui est surtout frappante entre les deux premiers, dont l'un ne diffère de l'autre que par la substitution d'un anisyle à un phényle.

L'examen de ces différences, et notamment la production, dans le cas du second glycol, d'une transposition semihydrobenzoïnique à côté de la semipinacolique qui est fournie exclusivement par le premier, montre que la stabilité de l'oxhydryle secondaire se trouve diminuée par la présence du second anisyle. Il s'ensuit que, si d'une façon générale, comme on l'a rappelé plus haut, le radical anisyle placé au voisinage de l'oxhydryle secondaire diminue considérablement la stabilité de cet oxhydryle, il la diminue beaucoup moins lorsqu'un second radical anisyle se trouve placé près de l'oxhydryle tertiaire.

On pourrait même se demander, peut-être en s'aventurant quelque peu, si les deux anisyles n'exercent pas une influence identique sur les deux oxhydryles secondaire et tertiaire, et par conséquent si l'action propre de ces radicaux ne tend pas à s'atténuer par une sorte d'équilibre entre leurs effets.

Il ne semble cependant pas que cette manière de voir, si séduisante qu'elle soit, puisse être considérée comme absolument convaincante, car dans le cas des diphénylalcoylglycols symétriquement phénylés on devrait constater des faits analogues. Or, si l'on rassemble dans un tableau les résultats obtenus, d'une part avec les diphénylalcoylglycols antérieurement préparés (5), et d'autre part avec les dianisyléthylglycols dont il vient d'être fait mention, on s'aperçoit que tandis que, dans un premier groupe comprenant le diphényl- et le dianisyl-méthylglycol, ces glycols se comportent de façon identique, il n'en est plus de même dans le second groupe comprenant le diphényl- et le dianisyl-éthylglycol qui, précisément, se différencient nettement par l'existence, pour le premier, du mode de déshydratation vinylique qui n'apparaît pas pour le second. En réalité, cette différence, relativement peu importante il est vrai, ne concerne que la nature de l'hydrogène éliminé.

Glycols	Chaleur ou acide dilué	Acide sulfurique conc.
$Ph.CHOH.COH(Ph)CH^3$	Semihydrobenzoïnique	Vinylique
$An.CHOH.COH(An)CH^3$	Semihydrobenzoïnique	Vinylique
$Ph.CHOH.COH(Ph)C^2H^5$.............	Semihydrobenzoïnique	Vinylique Semipinacolique
$An.CHOH.COH(An)C^2H^5$	Semihydrobenzoïnique Semipinacolique	Semipinacolique

En définitive on peut conclure que la substitution de l'anisyle au phényle influence le mode de déshydratation des diarylalcoylglycols symétriques en augmentant la stabilité de l'oxhydryle secondaire que le phényle avait accrue et en modifiant la nature de la transposition qui se produit consécutivement à l'élimination de l'oxhydryle tertiaire. En ce qui concerne précisément cette dernière transposition, il est remarquable que la déshydratation vinylique ait lieu aussi bien pour le diphénylméthylglycol

(5) M. Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 422-445; 1923. t. **33**, p. 195. — Billard, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 429

que pour le dianisylméthylglycol lorsqu'ils sont soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré, alors que pour les diaryléthylglycols cette formation de vinylique ne s'observe que pour le diphényléthylglycol et, dans ce cas, concurremment avec le mode semipinacolique.

Ce ne serait donc pas seulement les radicaux arylés qui interviendraient pour influencer l'élimination privilégiée de l'un des hydrogènes du groupement CHOH, que ce soit l'oxhydrylique ou l'autre, mais aussi les radicaux acycliques, puisque la présence d'un méthyle à la place d'un éthyle suffit à déterminer la formation exclusive d'un vinylique.

2° *Isomérisation des oxydes* $(Ar)^2C.O.CH.R$. L'étude comparée de l'isomérisation des oxydes de diarylalcoyléthylène dans lesquels Ar est soit un phényle, soit un anisyle, conduit à des constatations de même ordre, mais ne s'appliquant qu'aux aptitudes migratrices des radicaux. Ces isomérisations, qu'on provoque généralement par la chaleur, s'effectuent toujours par rupture de l'oxygène pontal du côté des deux radicaux arylés, dont on sait que leurs capacités affinitaires l'emportent de beaucoup sur celles des radicaux alcoylés. Il s'ensuit une migration nécessaire de l'un des deux substituants R ou H. Dans les trois cas étudiés on a observé une migration exclusive de l'atome d'hydrogène. Ces trois oxydes se comportent donc d'une manière identique et il en résulte que la substitution d'un phényle par un anisyle, dans les divers oxydes étudiés par nous et renfermant déjà un anisyle, ne provoque aucune modification du mécanisme d'isomérisation.

On peut également comparer ceux de ces oxydes qui possèdent deux anisyles, aux oxydes analogues préparés par Lagrave (6) et dans lesquelles les deux aryles sont des phényles. On constate, comme le montre le tableau suivant, que dans des conditions identiques d'isomérisation (action de la chaleur), il apparaît, en ce qui concerne le phénomène migrateur, des différences de comportement entre les deux groupes, différences que l'on doit attribuer à la substitution de l'anisyle au phényle.

Oxydes soumis à l'action de la chaleur	Nature de la migration consécutive à une même rupture
$Ph^2C.O.CH.CH^3$	$H > CH^3$
$An^2C.O.CH.CH^3$	$H > CH^3$
$Ph^2C.O.CH.C^2H^5$	$H \leqslant C^2H^5$
$Ph(An)C.O.CH.C^2H^5$	$H > C^2H^5$
$An^2C.O.CH.C^2H^5$	$H > C^2H^5$

Ainsi il n'y a pas de différence entre les deux premiers oxydes dans lesquels R est un méthyle, tandis que dans les trois autres où R est un éthyle la migration de l'hydrogène n'est exclusive que dans l'isomérisation des oxydes renfermant au moins un anisyle.

(6) R. Lagrave, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1032; *Ann. Chim. Phys.*, 1927, t. **10**, p. 8.

De telles différences de comportement résultant du remplacement de l'anisyle par le phényle doivent vraisemblablement être attribuées, comme dans le cas des diaryléthylglycols, à l'influence générale qu'exercent à distance les radicaux sur la stabilité relative des substituants, et particulièrement à une influence caractéristique du radical anisyle.

L'exposé des faits expérimentaux de ce travail comprend deux parties. Dans la première, consacrée aux anisylarylalcoylglycols on exposera successivement pour chacun des glycols envisagés :

1° Leur préparation et celle des produits intermédiaires servant à leur obtention ; 2° la description des produits de transposition qu'ils sont susceptibles de fournir par leur déshydratation ; 3° la déshydratation de ces glycols sous l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique à différentes concentrations ; 4° les méthodes de préparation ou d'identification de leurs produits de transposition. Dans la seconde partie, on décrira : 1° la préparation des trois oxydes étudiés dans ce travail, oxydes d'anisylphényléthyléthylène, de dianisyl-1.2-méthyléthylène et de dianisyl-1.2-éthyléthylène ; 2° leur isomérisation sous l'influence de la chaleur.

Première partie. — Anisylarylalcoylglycols



$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(R)Ar$

I. Anisylphényléthylglycols α et β



$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(C^2H^5)C^6H^5.$

1° *Préparation des anisylphényléthylglycols* α et β. — La préparation des deux isomères stériques de l'anisylphényléthylglycol a été effectuée, pour l'isomère α, en faisant réagir le bromure de magnésium phényle sur l'anisyl-1-butanolone-1,2 (7) ; pour l'isomère β, par condensation du bromure de magnésium éthyle avec la paraméthoxybenzoïne. La préparation de ces deux isomères a déjà été indiquée et longuement décrite dans un mémoire précédent (8).

2° *Déshydratation de l'anisylphényléthylglycol : formation d'anisyl-1-phényl-2-butanone-2.* — Les deux isomères ont été déshydratés par l'action de la chaleur, de l'acide sulfurique à 50 0/0 ou de l'acide sulfurique concentré et ont fourni, dans les trois cas, l'anisyl-1-phényl-1-butanone-2.

a) *Action de la chaleur.* — On chauffe à reflux pendant quelques minutes quelques grammes de glycol et l'on distille ensuite le produit de déshydratation. Mis au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, le produit distillé fournit une semicarbazone fusible à 188° qu'on identifie avec celle de l'anisyl-1-phényl-1-butanone-2.

b) *Action de l'acide sulfurique à 50 0/0.* — On chauffe à reflux,

(7) Mc Kenzie, M. Luis, M. Tiffeneau, P. Weill, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 414.

(8) Mc Kenzie, M. Luis, M. Tiffeneau, P. Weill, *loc. cit.*, p. 418 et 419.

pendant 1/2 heure, 5 gr. de glycol avec 150 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0. On isole le produit formé qui fournit une semicarbazone identique à celle de l'anisyl-1-phényl-1-butanone-2.

c) *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidi à — 5°, on projette par petites fractions et en agitant 4 gr. de glycol finement pulvérisé. Une coloration intense se produit. Au bout d'un quart d'heure, on décompose par la glace. On obtient un produit qu'on a identifié par sa semicarbazone à celui que fournit la déshydratation par la chaleur ou l'acide sulfurique à 50 0/0.

3° *Identification du produit de transposition des anisylphényléthylglycols.* — Le produit unique obtenu dans ces déshydratations distille à 320° sous la pression ordinaire et fournit une semicarbazone fusible à 189° dont le pourcentage d'azote correspond à celui de la semicarbazone de l'anisyl-1-phényl-1-butanone-2. Comme de tous les isomères dont la production est possible dans la déshydratation des glycols, c'est seulement l'anisyl-1-phényl-1-butanone-2 qui puisse fournir l'anisylphénylcétone, son identification a été faite par sa transformation en cette dernière cétone. L'action de la potasse alcoolique fournit l'anisylphénylméthane qu'une oxydation chromique transforme en anisylphénylcétone. Quelques grammes d'anisyl-1-phényl-1-butanone-2 (5 gr.) régénérée de la semicarbazone sont chauffés à reflux pendant trois heures avec 30 cm³ de potasse alcoolique au 1/5. Après le traitement habituel, on isole 3 gr. d'anisylphénylméthane (9); celui-ci mis à bouillir à reflux avec 2 fois la quantité théorique d'anhydride chromique en solution acétique, fournit l'anisylphénylcétone fusible à 61-62°.

II. Dianisyléthylglycols α et β



$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(C^2H^5)C^6H^4OCH^3$.

1° *Préparation des α- et β-dianisyléthylglycols-diastéréoisomères.* — Le β-dianisyléthyiglycol a été préparé en faisant agir le bromure de magnésium sur l'anisoïne; il constitue un produit bien cristallisé et dont l'individualité est certaine. Quant à l'isomère α, bien que sa préparation ne paraisse pas devoir comporter de complications, il a toujours été obtenu à l'état liquide. On le prépare par condensation du cétol An.CHOH.CO.C^2H^5 (10) avec le bromure de magnésium anisyle. La seule preuve qu'on puisse apporter de son individualité propre réside dans le fait que, purifié par un entraînement prolongé à la vapeur d'eau, il reste liquide, même en présence d'une amorce du glycol-β. Seule sera décrite la préparation de l'isomère cristallisé.

Le dianisyléthylglycol a été préparé en faisant agir 1 mol. d'anisoïne sur 5 mol. de bromure de magnésium éthyle. Après la décomposition du complexe à la façon habituelle, on purifie le glycol brut, obtenu avec de bons rendements, par recristallisations successives dans l'alcool. Le glycol pur est fusible à 111-112°; il

(9) Goldschmidt et Larsen, *Z. phys. Ch.*, 1904, t. **48**, p. 429.
(10) Mc Kenzie, M. Luis, M. Tiffeneau, P. Weill, *loc. cit.*, p. 417.

fournit à l'analyse les pourcentages suivants : C 0/0, 71,5; H 0/0, 7,17 (Calculé C 0/0, 71,5 ; H 0/0, 7,28.)

Avant d'entreprendre l'étude de la déshydratation de ce glycol je donnerai le tableau des composés aldéhydiques ou cétoniques susceptibles de se former dans cette déshydratation. La préparation ou les méthodes d'identification de ces différents isomères aldéhydiques ou cétoniques seront décrites à la lin de cet article :

Isomères $C^{18}H^{20}O^3$	Points d'ébul. et de fusion Indices de réfr.	Semicarb. et oxime Pt de fusion	Analyses des subst. ou de leurs dérivés	
			Calculé	Trouvé
			Semicarbazone	
(I)-$(CH^3OC^6H^4)^2(C^2H^5)C.CHO$ .... Dianisyléthylacétaldéhyde	$Eb_2 = 190\text{-}191°$	Sem. F. 182°	N 0/0 12.3	11.8
			Semicarbazone	
(II)-$CH^3OC^6H^4(C^2H^5)CH.CO.C^6H^4OCH^3$ .. Anisoyl-1-anisyl-2-propane-1	$Eb_{17} = 180\text{-}200°$ $N_D^{15} = 1.560$	Sem. F. 150°	N 0/0 12.3	12.17
			Cétone	
(III)-$(CH^3OC^6H^4)^2CH.CO.C^2H^5$.......... Dianisyl-1-1-butanone-2	F. : 51°	Semicarb. 192-193° Oxime F. 99°	C 0/0 76,05 H 0/0 7.04	75.5 6.98
			Semicarbazone	
			N 0/0 12.3	12

2° *Déshydratation du dianisyléthylglycol.* — Le dianisyléthylglycol a été déshydraté soit par la chaleur soit par l'acide sulfurique à 20 0/0 ou à 50 0/0, soit par l'acide sulfurique concentré.

a) *Action de la chaleur.* — Quelques grammes de glycol sont chauffés à reflux pendant une ou deux minutes sous la pression atmosphérique. Le produit de déshydratation distillé fournit en présence d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une semicarbazone dont on sépare plusieurs isomères par cristallisations fractionnées. L'examen des semicarbazones ainsi obtenues montre que l'action de la chaleur sur le dianisyléthylglycol a fourni surtout du dianisylacétaldéhyde (I) et de petites quantités de dianisyl-1.1-butanone-2 (III).

b) *Action de l'acide sulfurique à 20 0/0 et à 50 0/0.* — 10 gr. de glycol sont chauffés à reflux avec 150 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 ou à 50 0/0. On isole à la façon habituelle les produits neutres dont on prépare les semicarbazones qui sont recristallisées à plusieurs reprises dans l'alcool à 95°.

Le dianisyléthylglycol a fourni dans ces conditions un mélange de dianisyl-1-1-butanone-2 (III) et d'un peu de dianisyléthylacétaldéhyde (I), les proportions de cétone augmentant avec les concentrations en acide.

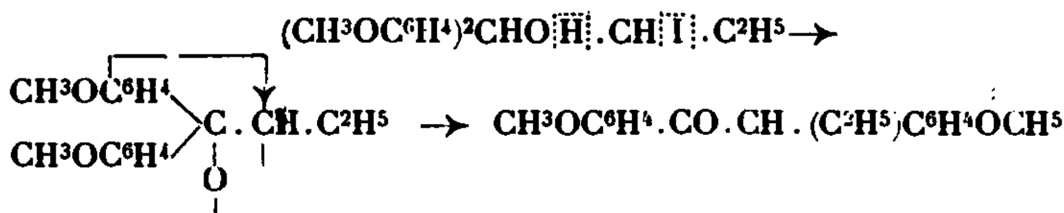
c) *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Quelques grammes de glycol sont projetés dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à — 5° et solubilisés par agitation. Avec quelque habitude on remarque la formation de résines à une certaine matité de la surface libre de l'acide, puis à la viscosité croissante du liquide. On jette alors sur de la glace et l'on isole les produits neutres qui sont mis en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide.

Sous l'action déshydratante de l'acide sulfurique concentré le

dianisyléthylglycol se transforme quantitativement en dianisyl-1-1-butanone-2.

3° *Préparation ou identification des produits de transposition possibles.* — *a*) La dianisyl-1.1-butanone-2 (III) a été identifiée facilement par sa scission au moyen de l'anhydride chromique en solution acétique. Cette oxydation a fourni de façon quantitative la dianisylcétone.

b) L'obtention de l'anisoyl-1-anisyl-2-propane a nécessité la préparation préalable du dianisyl-1.1-butène-1 et la déshalogénation de l'iodhydrine obtenue en fixant une molécule d'acide hypoiodeux sur ce composé éthylénique. Les capacités affinitaires très fortes des deux anisyles imposent la fixation de l'iode sur le carbone le moins substitué et la déshalogénation ne peut s'effectuer que suivant un seul mécanisme dont le schéma est donné ci-dessous :



α) *Préparation du dianisyl-1.1-butène-1.* — On isole primitivement le dianisyl-1.1-butanol-1, obtenu par action de 1 molécule de dianisylcétone sur 3 molécules de bromure de magnésium propyle. Ce carbinol, fusible à 138° et renfermant C 0/0, 75,6; H 0/0, 7,61 (Calculé C 0/0, 75,52; H 0/0, 7,69) est déshydraté par chauffage à reflux vers 300° en présence de ponce sulfurique. Le dianisyl-1.1 butène-1 obtenu, bout à 225° sous 18 mm.; $D_0^{15} = 1{,}072$; $N_D^{15} = 1{,}588$; il fournit à l'analyse les pourcentages suivants : C 0/0, 80,17; H 0/0, 7,39. (Calculé C 0/0, 80,59; H 0/0, 7,46).

β) *Préparation et déshalogénation de l'iodhydrine dérivée du dianisyl-1.1-butène-1. Formation de l'anisoyl-1-anisyl-2-propane.* — Une molécule d'acide hypoiodeux est fixée, dans les conditions déjà maintes fois décrites, sur le dérivé éthylénique obtenu. L'iodhydrine ainsi formée est agitée en solution éthérée avec une solution concentrée de nitrate d'argent. L'isolement du produit de la réaction a fourni l'anisoyl-1-anisyl-2-propane dont les constantes figurent au tableau ci-dessus.

γ) *Identification du dianisyléthylacétaldéhyde.* — Le dianisyléthylacétaldéhyde a été caractérisé d'une part par sa transposition en cétone sous l'action de l'acide sulfurique concentré, d'autre part par l'analyse de son oxime et de sa semicarbazone, et enfin en vérifiant ses propriétés réductrices vis-à-vis du nitrate d'argent ammoniacal et de la liqueur de Fehling. On verse goutte à goutte 5 gr. d'aldéhyde en solution alcoolique très concentrée dans 100 cm³ d'acide sulfurique 66° refroidi à — 5°. L'habitude aidant, on juge de la durée optimum de la réaction. On jette sur glace, on extrait les produits neutres et l'on obtient ainsi la dianisyl-1.1-butanone-2 résultant d'une transposition aldéhydocétonique. Cette transposition typique se trouve en accord avec la certitude qu'on pouvait avoir *a priori* d'être en présence de l'aldéhyde, seul isomère

combinable à la semicarbazide et différent des cétones (II) et (III) préparées ou identifiées avec certitude.

III. DIANISYLMÉTHYLGLYCOLS α ET β

$$CH^3OC^6H^4.CHOH.COH(CH^3)C^6H^4OCH^3.$$

1° *Préparation du dianisylméthylglycol.* — La préparation des deux isomères α et β de ce glycol soulève les mêmes difficultés que celle des isomères du dianisyléthylglycol. Aussi me contenterai-je de signaler la préparation de l'isomère β, obtenu par action de 1 molécule d'anisoïne sur 5 molécules d'iodure de magnésium méthyle. Après décomposition du complexe à la façon habituelle le dianisylglycol β a été rectifié à 190° sous 3 mm., mais sa pureté a été jugée insuffisante pour prendre ses constantes.

Avant de passer à l'étude de sa déshydratation j'indiquerai dans un tableau, les constantes des divers composés pouvant se produire dans celle-ci, et dont les méthodes de préparation ou d'identification sont renvoyées à la fin de ce chapitre :

Isomères $C^{17}H^{18}O^3$	Pts d'ébullition et de fusion Indices de réfr.	Semicarb. et oxime Pts de fusion	Analyses des subst. ou de leurs dérivés	
			Calculé	Trouvé
		Semicarb.	Aldéhyde	
(I)-$(CH^3OC^6H^4)^2(CH^3)C.CHO$ .... Dianisylméthylacétaldéhyde.	$Eb_3 = 170-172°$ $N^{15}_D = 1.585$	184°	C 0/0 73.5	75.0
		Oxime	H 0/0 6.66	6.74
		125°	Oxime	
			N 0/0 4.91	4.92
		Semicarb.	Semicarbazone	
(II)-$CH^3OC^6H^4(CH^2)CH.CO.C^6H^4OCH^3$... Anisoyl-1-anisyl-2-éthane.	$Eb_{14} = 222°$	162-163°	N 0/0 12.8	12.5
		Semicarb.	Cétone	
(III)-$(CH^3OC^6H^4)^2CH.CO.CH^3$..... ..... Dianisyl-1.1-propanone-2.	F. 71°	110 à 137°	C 0/0 73.5	74.7
		Oxime	H 0/0 6.06	6.58
		125°	Semicarbazone	
			N 0/0 12.8	12.5

2° *Déshydratation du dianisylméthylglycol. Etude des produits de transposition.* — Le dianisylméthylglycol a été soumis à l'action de la chaleur, de l'acide sulfurique à 20 0/0 et à 50 0/0 ainsi que de l'acide sulfurique concentré

a) *Action de la chaleur.* — Quelques grammes de glycol sont chauffés à reflux pendant une ou deux minutes à la pression atmosphérique. Le produit de déshydratation, distillé et mis en présence d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, fournit une semicarbazone qui n'est autre que celle du dianisylméthylacétaldéhyde.

b) *Action de l'acide sulfurique à 20 0/0 et à 50 0/0.* — 10 gr. de glycol sont chauffés à reflux avec 150 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 ou à 50 0/0. On isole à la façon habituelle des produits neutres dont les semicarbazones sont recristallisées à plusieurs reprises dans l'alcool à 95°.

Le dianisylméthylglycol s'est déshydraté dans ces conditions en fournissant encore le dianisylméthylacétaldéhyde.

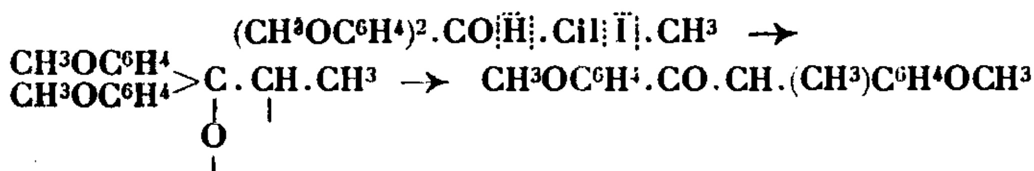
c) *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Quelques grammes de glycolsont projetés dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré

refroidi à — 5° et solubilisés par agitation. Le temps d'action est déterminé comme pour le dianisyléthylglycol. On jette sur de la glace, on isole les produits neutres qui sont mis en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide et l'on obtient une semicarbazone identique à celle de l'anisoyl-1-anisyl-2-éthane-1.

3° *Préparation ou identification des produits de transposition,*

a) *Dianisyl-1.1-propanone-2.* — La dianisyl-1.1-propanone-2 a été identifiée par scission sous l'action de l'anhydride chromique en solution acétique. Cette oxydation ayant fourni la dianisylcétone de façon quantitative, la structure de la dianisyl-1.1-propanone-2 se trouve établie.

b) *Anisoyl-1-anisyl-2-éthane* — Cette cétoue a été obtenue par une suite d'opérations analogues à celles qui ont fourni l'anisoyl-1-anisyl-3-propane. On a traité par le nitrate d'argent l'iodhydrine obtenue par addition de IOH sur le dianisyl-1.1-propène-1. Les fortes capacités affinitaires des deux anisyles déterminent la fixation de l'iode sur le carbone le moins substitué et la déshalogénation ne peut s'effectuer que suivant le seul schéma donné ci-dessous :



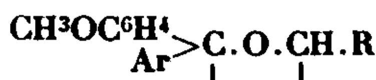
α) *Préparation du dianisyl-1.1-propène-1.* — J'ai suivi pour les indications de Gattermann (11) qui obtient le dianisyl-1.1-propène-1 par condensation d'une molécule d'anisol avec 1 molécule de chlorure de propionyle en solution dans le sulfure de carbone et en présence de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé. Après décomposition du complexe et purification on obtient le dérivé éthylénique cherché, fusible à 100-101° et renfermant : C 0/0, 81,24 ; H 0/0, 7,08. (Calculé : C 0/0, 80,32; H 0/0, 7,07).

β) *Préparation et déshalogénation de l'iodhydrine dérivée du dianisyl-1.1-propène-1. Formation de l'anisoyl-1-anisyl-2-éthane.* — Une molécule d'acide hypoiodeux est fixée dans les conditions habituelles sur le dérivé éthylénique obtenu. L'iodhydrine ainsi formée est traitée en solution éthérée par une solution concentrée de nitrate d'argent. L'isolement du produit de la réaction a fourni l'anisoyl-1-anisyl-2-éthane dont les constantes figurent au tableau précédent.

γ) *Identification du dianisylméthylacétaldéhyde.* — Le dianisylméthylacétaldéhyde a été identifiée, après analyse de son oxime et vérification de ses propriétés réductrices, de la même façon que le dianisyléthylacétaldéhyde. Il a donné lieu, sous l'action de l'acide sulfurique concentré à une transposition aldéhydocétonique. On verse goutte à goutte 5 gr. d'aldéhyde en solution alcoolique très concentrée dans 100 cm^3 d'acide sulfurique à 66° B refroidi à — 5°. On jette sur glace et l'on obtient la dianisyl-1.1-propanone-2.

(11) GATTERMANN, *D. ch. G.*, 1889 t. **22**, p. 1130.

DEUXIÈME PARTIE. — OXYDES D'ANISYLARYLALCOYLÉTHYLÈNE.



I. OXYDE D'ANISYL-I-PHÉNYL-I-BUTÈNE-1.



1° *Préparation de l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-butène-1.* — La préparation de cet oxyde comporte l'obtention d'anisyl-1-phényl-1-butène-1, lui-même obtenu par déshydratation de l'anisyl-1-phényl-1-butanol-1.

a) *Préparation de l'anisyl-1-phényl-1-butène-1.* — L'anisyl-1-phényl-1-butanol-1 a été préparé en faisant réagir une molécule d'anisylphénylcétone sur deux molécules et demie de bromure de magnésium propyle. Après le traitement habituel du complexe, on obtient, à côté de son produit de déshydratation, un peu de carbinol fusible à 59-60°. Comme l'isolement de l'anisyl-1-phényl-1-butanol-1 ne présentait que peu d'intérêt pour la suite du travail, on a distillé le produit brut de la réaction de Grignard pour isoler l'anisyl-1-phényl-1-butène-1 passant à 220-222° sous 30 mm., de densité $D_0^{15} = 1{,}056$; d'indice $N_D^{15} = 1.589$ et renfermant : C 0/0, 85,2; H 0/0, 7,42. (Calculé : C 0/0, 85,7; H 0/0, 7,56).

b) *Préparation de l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-butène-1.* — L'action d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque sur l'anisyl-1-phényl-1-butène-1 a fourni l'oxyde correspondant qui, isomérisé presque complètement pendant les opérations ayant servi à son obtention, n'a pu être isolé.

2° *Isomérisation de l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-butène-1. Formation d'anisyl-1-phényl-1-butanone-2.* — L'isomérisation de l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-butène-1 a été terminée par distillation à 320° sous la pression atmosphérique. Le distillat, mis en présence de semicarbazide en solution hydroalcoolique, ne tarde pas à donner une semicarbazone fusible à 189°, identique à l'anisyl-1-phényl-1-butanone-2 décrite plus haut.

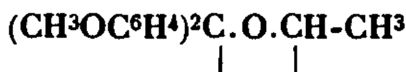
II. OXYDE DE DIANISYLÉTHYLÉTHYLÈNE $(CH^3OC^6H^4)^2C\text{-}O\text{-}CH\text{-}C^2H^5$.

Syn. : OXYDE DE DIANISYL-1.1-BUTÈNE-1.

Préparation de l'oxyde de dianisyléthyléthylène. Formation de la dianisyl-1.1-butanone-2. — Cet oxyde a été obtenu par oxydation perbenzoïque du dérivé éthylénique correspondant, le dianisyl-1.1-butène-1 dont la préparation a été décrite plus haut. Isomérisé au cours même de sa préparation, cet oxyde n'a pu être isolé et a toujours fourni directement la cétone de transposition. A 10 gr. de dérivé éthylénique en solution dans l'éther on ajoute lentement une solution éthérée d'acide perbenzoïque. L'oxydation terminée, on traite la solution comme à l'ordinaire et l'on isole, à côté de dianisylcétone provenant d'une coupure, soit de la liaison éthylénique soit

de la cétone d'isomérisation, la dianisyl-1.1-butanone-2 dont l'identification a été décrite plus haut.

III. Oxyde de dianisylméthyléthylène


$(CH^3OC^6H^4)^2C.O.CH\text{-}CH^3$

Syn. : Oxyde de dianisyl-1.1-propène-1.

Préparation de l'oxyde de dianisylméthyléthylène. Formation de dianisyl-1.1-propanone-2. — Cet oxyde a été préparé en oxydant par l'acide perbenzoïque le dianisyl-1.1-propène-1 déjà décrit plus haut. Il n'a pas été possible d'isoler l'oxyde de dianisylpropène. Isomérisé au cours même de sa préparation, il fournit directement la cétone de transposition, souillée d'un peu de dianisylcétone.

L'oxydation a été effectuée en solution éthérée. La solution d'acide perbenzoïque est versée lentement dans la solution du dérivé éthylénique. Les dosages d'oxygène actif indiquent très vite la fixation complète d'oxygène sur la double liaison. Le traitement habituel fournit alors directement la dianisyl-1.1-butanone-2, décrite ci-dessus, et provenant de l'isomérisation spontanée de l'oxyde.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 147. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XVII. Capacités affinitaires des radicaux $C^6H^5(CH^2)^n$ comparées à celles de l'hydrogène. Isomérisation des oxydes R-CH-CH²; par Jeanne LÉVY et J. SFIRAS (1).



(2.9.1931.)

Dans le but d'examiner l'influence que peuvent exercer sur l'isomérisation des oxydes X.CH.CH² les radicaux X de formule géné-

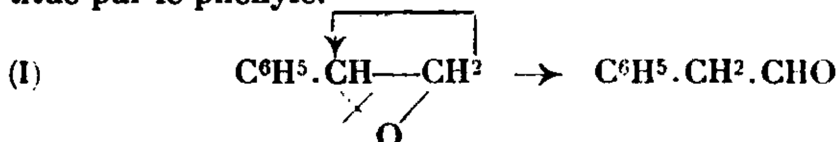


raie $C^6H^5(CH^2)^n$ et afin d'en déduire éventuellement les capacités affinitaires de ces radicaux par rapport à celle de l'hydrogène, nous avons préparé quatre oxydes homologues du styrolène, dérivant des carbures éthyléniques $C^6H^5(CH^2)^n.CH:CH^2$ et nous avons étudié leur isomérisation par la chaleur. Si l'on admet que dans de tels oxydes, la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté du carbone possédant les substituants dont les capacités affinitaires sont les plus élevées, il semble possible, d'après la structure du produit d'isomérisation, d'apprécier les capacités affinitaires des radicaux $C^6H^5(CH^2)^n$ par rapport à celle de l'hydrogène. Le premier terme de la série l'oxyde de styrolène, était déjà connu (2) et son

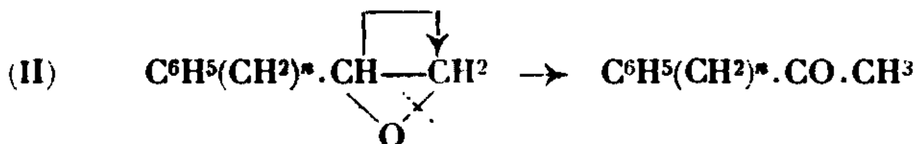
(1) Quelques-uns des faits signalés dans ce mémoire ont déjà fait l'objet de communications préliminaires, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1335; 1930, t. 191, p. 261.

(2) Tiffeneau et Fourneau, *C. R.*, 1908, t. 146. p. 697.

isomérisation, d'ailleurs assez difficile et réalisable seulement en présence de chlorure de zinc anhydre, fournit, comme nous l'avons vérifié à nouveau, de l'aldéhyde phénylacétique suivant le schéma I par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone substitué par le phényle.



Il n'en est pas de même des oxydes homologues étudiés par nous. Isomérisés par la chaleur dans des conditions identiques, ces oxydes fournissent non point les aldéhydes correspondants $C^6H^5(CH^2)^nCH^2CHO$, mais bien les cétones isomères de formule $C^6H^5(CH^2)^nCO.CH^3$. La rupture de l'oxygène pontal a donc lieu avec l'atome de carbone le moins substitué ; elle est suivie d'une migration de l'atome d'hydrogène suivant le schéma II :



Ainsi dans les oxydes dérivés des carbures $C^6H^5(CH^2)^nCH=CH^2$ la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté du carbone le plus substitué pour $n=0$, et du côté du carbone le moins substitué pour $n=1$, 2, 3 et 4. Il en résulte que les capacités affinitaires des radicaux benzyle, phényléthyle, phénylpropyle et phénylbutyle sont inférieures à celle de l'hydrogène, tandis que celle du phényle lui est supérieure.

On connaissait déjà la forte capacité affinitaire du phényle et la très faible capacité du radical benzyle, mais on ignorait les rapports de cette dernière avec celle de l'hydrogène. Enfin on pouvait supposer, en ce qui concerne les radicaux homologues du benzyle, le phényléthyle, le phénylpropyle et le phénylbutyle, qu'on observerait pour leurs capacités affinitaires des alternances analogues à celles qu'on constate, quoique avec quelques irrégularités, pour les radicaux méthyle, éthyle, propyle et butyle. Or, dans la mesure où une comparaison avec l'hydrogène peut permettre d'apprécier de petites différences de capacités affinitaires entre les divers radicaux arylalcoylés ci-dessus, on peut conclure qu'il n'y a pas, pour ces radicaux, de telles alternances.

Il convient d'ailleurs de remarquer que les conditions de réactif et de structure générale peuvent intervenir pour une certaine part dans les réactions envisagées et qu'il peut se trouver des conditions pour lesquelles les capacités affinitaires du benzyle et de ses homologues se montrent voisines de celles de l'hydrogène et parfois même supérieures comme dans le cas du dibenzylglycol dissymétrique qui a fait l'objet d'un mémoire spécial (p. 1810). Dans ce cas d'ailleurs, la disubstitution peut à elle seule jouer un certain rôle. Il faut toutefois noter que d'une façon générale, dans les dérivés monosubstitués comme dans les disubstitués, ce n'est pas, comme on l'a longtemps soutenu (Michael), le seul fait de la disubstitution

qui intervient d'une manière prépondérante pour modifier la réactivité ou l'orientation des réactions, mais également la nature des radicaux d'après leurs capacités affinitaires.

Le cas rapporté ici en est un exemple au point de vue de la monosubstitution; ceux que nous avons exposés dans d'autres mémoires concernant les dérivés trisubstitués tels que X.CH.C(X′X″) dans lesquels X, lorsqu'il a de fortes capacités affinitaires, l'emporte sur les deux radicaux X′X″, en sont également la preuve.

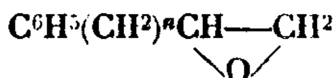
A côté de ce travail concernant l'isomérisation par la chaleur des oxydes de monoalcoyléthylène, nous nous sommes proposé d'étudier en outre les aptitudes réactionnelles de ces divers oxydes vis-à-vis de quelques bases; nous avons fait réagir ces dérivés sur l'ammoniaque et sur la diméthylamine. D'une façon générale, nous avons constaté que les oxydes, qui s'isomérisent difficilement et seulement en présence d'un agent énergique le chlorure de zinc anhydre, réagissent à la température du laboratoire aussi bien sur l'ammoniaque que sur la diméthylamine. Ainsi la réactivité de ces oxydes vis-à-vis de l'ammoniaque et de la diméthylamine semble varier en sens inverse de leur stabilité à la chaleur.

La diméthylamine nous a, dans tous les cas, fourni des aminoalcools à fonction amine tertiaire dont les dérivés benzoylés sont doués de propriétés anesthésiques locales.

L'ammoniaque réagit sur ces oxydes en fournissant soit un aminoalcool à fonction amine primaire, soit, le plus souvent, des aminoalcools à fonction amine secondaire ou tertiaire. Suivant les cas il a été possible d'isoler soit les trois substances, soit deux d'entre elles. Certains de ces dérivés sont doués de propriétés anesthésiques locales sans qu'il soit nécessaire de les benzoyler.

L'étude expérimentale exposée ci-après comprend: 1° la préparation et la description des quatre oxydes d'éthylène étudiés par nous; 2° l'étude de leur isomérisation et la détermination de la structure des produits d'isomérisation; 3° l'étude de l'action de l'ammoniaque sur ces oxydes d'éthylène; 4° l'étude de l'action de la diméthylamine sur les mêmes oxydes.

I. — Oxydes de phénoalcoyléthylène.



$$C^6H^5(CH^2)^nCH—CH^2 \quad (\text{pont } O)$$

1° *Préparation.* — Les quatre oxydes étudiés par nous, ceux pour lesquels $n = 1$ à 4 ont été préparés par oxydation perbenzoïque des carbures correspondants; ceux-ci ont été eux-mêmes obtenus en faisant réagir directement les organo-magnésiens dérivés des bromures de phényle, de benzyle, de phényléthyle et de phénylpropyle sur le bromure d'allyle conformément à la technique décrite par Kirrmann (3). Dans ces conditions il a été possible d'obtenir avec des rendements de 60 à 80 0/0 ces quatre carbures qui d'ailleurs avaient été décrits antérieurement. Leur oxydation perbenzoïque a été effectuée suivant la technique déjà décrite dans un

(3) Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 988.

mémoire antérieur ; la nature du solvant et surtout sa concentration en acide perbenzoïque exerce une influence prépondérante et régulière sur la marche de la réaction, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone donnant lieu à des oxydations plus rapides que l'éther. D'autre part, nous avons remarqué l'influence manifeste de la température. C'est ainsi que l'oxydation de l'allylbenzène et de ses homologues supérieurs qui s'effectue à la température du laboratoire en 6 ou 7 jours peut se produire en 48 heures si l'on maintient la solution chloroformique à 50°.

On trouvera dans le tableau ci-joint, les constantes des oxydes que nous avons préparés ainsi que les chiffres de leur analyse.

	Pts de fusion Densité-Indice de réfract.	Analyses		
			Trouvé	Calculé
(I)-$C^6H^5.CH^2.CH—CH^2$ (4) (pont O) Oxyde d'allylbenzène.	Eb_{17} = 98-100° D_0^4 = 1.0059	C 0/0	80.17	80.59
		H 0/0	7.83	7.46
(II)-$C^6H^5(CH^2)^2.CH—CH^2$ (5) (pont O) Oxyde de phényl-1-butène-4	Eb_{14} = 106-109° D_0^4 = 1.0259 N_D^{18} = 1.684	C 0/0	81.32	81.08
		H 0/0	8.40	8.10
(III)-$C^6H^5(CH^2)^3.CH—CH^2$ (pont O) Oxyde de phényl-1-pentène-5.	Eb_{16} = 122° D_0^4 = 1.0477 N_D^{18} = 1.517	C 0/0	81.10	81.48
		H 0/0	8.48	8.64
(IV)-$C^6H^5(CH^2)^4.CH—CH^2$ (pont O) Oxyde de phényl-1-hexène-6.	Eb_{15} = 136-139° D_0^4 = 1.013	C 0/0	81.60	81.80
		H 0/0	9.05	8.93

2° *Isomérisation.* — Les oxydes d'éthylène ci-dessus décrits sont des substances très stables qui ne s'isomérisent ni par distillation à la pression atmosphérique, ni même par chauffage à reflux pendant 3 heures. Pour provoquer leur isomérisation nous avons dû soit les distiller en présence de chlorure de zinc anhydre, soit faire passer leurs vapeurs sur de l'alumine chauffée préalablement entre 250 et 300°. Pour tous les termes de cette série nous avons obtenu comme produits d'isomérisation des cétones de formule générale $C^6H^5(CH^2)^nCO.CH^3$ que nous avons identifiées par comparaison de leurs dérivés cristallisés avec les mêmes dérivés obtenus à partir de produits préparés par voie synthétique.

Nous donnons ci-dessous les constantes physiques des produits cétoniques obtenus par isomérisation des oxydes décrits ci-dessus :

(V)-$C^6H^5.CH^2.CO.CH^3$ (6) Phénylacétone.	Eb_{17} = 110-115°	Semicarbazone. F. 183-184°
(VI)-$C^6H^5(CH^2)^2.CO.CH^3$ (7) Phényl-1-butanone-3.	Eb_{23} = 134-138°	Semicarbazone. F. 141° Oxime. F. 88°
(VII)-$C^6H^5(CH^2)^3.CO.CH^3$ Phényl-1-pentanone-4	Eb_{17} = 132-135°	Semicarbazone. F. 127-128° Oxime. F. 52°
(VIII)-$C^6H^5(CH^2)^4.CO.CH^3$ Phényl-1-hexanone-5.	Eb_{17} = 150-153°	Semicarbazone. F. 136-137°

(4) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1595.
(5) J. Braun et Munch, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1941.
(6) Tiffeneau, *C. R.*, 1904, t. 124, p. 1537. — Wallach, *Ann. Lieb.*, 1904, t. 332, p. 317.
(7) Harries et Eschenbach, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 383. — Diels et Poetsch, *D. ch G.*, 1921, t. 54, p. 1585.

a) *Isomérisation de l'oxyde d'allylbenzène.* — L'oxyde d'allylbenzène (I) s'isomérise soit en présence de chlorure de zinc anhydre, soit en faisant passer ses vapeurs sur de l'alumine chauffée à 260°, en phénylacétone $C^6H^5.CH^2.CO.CH^3$ (V) par rupture de la liaison oxydique avec le carbone du CH^2 et migration d'un atome d'hydrogène (8).

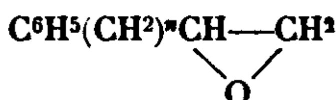
Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus antérieurement par Fourneau et Tiffeneau (10), puis par Porcher (9), avec un oxyde d'allylbenzène provenant soit de la chlorhydrine, soit de l'iodhydrine correspondante. Ces auteurs ont obtenu par simple distillation une isomérisation partielle avec formation non de phénylacétone mais d'aldéhyde phénylpropionique. Il s'agissait vraisemblablement d'un oxyde impur contenant soit le glycol correspondant, soit les halohydrines.

b) *Isomérisation de l'oxyde de phényl-1-butène-4.* — L'oxyde de phényl-1-butène-4 (II) s'isomérise par chauffage en présence de chlorure de zinc ou par passage de ses vapeurs sur de l'alumine en phényl-1-butanone-3 (VI) par le même mécanisme que son homologue inférieur.

c) *Isomérisation de l'oxyde de phényl-1-pentène-4.* — L'oxyde de phényl-1-pentène (III) s'isomérise par chauffage en présence de chlorure de zinc anhydre ou par passage de ses vapeurs sur de l'alumine chauffée à 260-270° en phényl-1-pentanone-4 (VII).

d) *Isomérisation de l'oxyde de phényl-1-hexène-5.* — L'oxyde de phényl-1-hexène-5 (IV) s'isomérise, soit par chauffage en présence de chlorure de zinc, soit en faisant passer ses vapeurs sur de l'alumine chauffée à 260-280°, en phényl-1-hexanone-5 (VIII).

II. — Action de l'ammoniaque sur les oxydes d'éthylène de formule générale :



Nous avons fait réagir les oxydes d'éthylène décrits ci-dessus directement sur l'ammoniaque aqueuse à 22° B. Suivant les cas, comme nous le décrirons ci-dessous, nous avons obtenu trois aminoalcools différents à savoir, l'un à fonction amine primaire, l'autre à fonction amine secondaire et le troisième à fonction amine tertiaire.

Le mode opératoire utilisé pour isoler les aminoalcools a été le suivant. A un poids déterminé d'oxyde, on ajoute dix fois son poids d'ammoniaque à 22° B et on laisse en contact à la température du laboratoire en agitant fréquemment. Peu à peu on voit la partie huileuse s'épaissir et, après 4 à 5 jours de contact, elle devient si épaisse qu'il est difficile de la détacher des parois du récipient qui la contient. Après une dizaine de jours de contact on extrait à

(8) Borsche, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 2594.
(9) Porcher, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 336.
(10) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1905, t. 141, p. 662.

l'éther et on traite les éthers par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique au dixième. Le plus souvent on voit apparaître trois couches distinctes à savoir une couche éthérée qui contient le plus souvent l'oxyde non entré en réaction, une couche aqueuse acide constituée par les chlorhydrates d'aminoalcools à fonction amine primaire ou secondaire et enfin une couche huileuse constituée par le chlorhydrate de l'aminoalcool à fonction amine tertiaire qui est insoluble dans l'eau et dans l'éther. Les mêmes résultats sont obtenus à la température de 100° en tubes scellés.

Nous n'avons obtenu l'aminoalcool primaire que dans le cas de l'oxyde de phényl-1-butène-4 et il était accompagné des alcools aminés secondaire et tertiaire.

Dans tous les autres cas, nous avons isolé soit les deux aminoalcools, l'un à fonction amine secondaire, l'autre à fonction amine tertiaire, soit seulement l'aminoalcool à fonction amine tertiaire.

Les aminoalcools à fonction amine secondaire ou tertiaire ne peuvent être distillés sans se décomposer même sous 1 à 2 mm. de mercure ; aussi avons-nous seulement purifié leurs chlorhydrates.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, on constate dans ces diverses réactions que la facilité de ces oxydes à entrer en réaction avec l'ammoniaque varie en raison inverse de leur stabilité à la chaleur.

Nous donnons dans le tableau ci-joint les constantes physiques des aminoalcools que nous avons pu isoler à l'état pur. Nous y avons joint les analyses que nous avons effectuées sur leurs chlorhydrates.

	Pts de fusion	Analyses		
		Trouvé		Calculé
(IX)-$(C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2)^2NH$. Di(phényl-1-propanol-2)-amine. Chlorhydrate	F. 140°	N 0/0	4.45	4.35
		ClH 0/0	11.03	11.35
(X)-$(C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2)^3N$. Tri(phényl-1-propanol-2)-amine. Chlorhydrate	F. 160-161°	N 0/0	3.30	3.07
		ClH 0/0	7.92	8.01
(XI)-$(C^6H^5(CH^2)^2.CHOH.CH^2)^2NH$. Di(phényl-1-butanol-3)-amine. Chlorhydrate	F. 137-139°	N 0/0	4.31	4.03
(XII)-$(C^6H^5(CH^2)^2.CHOH.CH^2)^3N$ Tri(phényl-1-butanol-3)-amine. Chlorhydrate	F. 136°	N 0/0	3.36	2.91
		ClH 0/0	7.25	7.33
XIII)-$(C^6H^5(CH^2)^3.CHOH.CH^2)^3N$. Tri(phényl-1-pentanol-4)-amine. Chlorhydrate	F. 148°	N 0/0	2.3	2.59
		ClH 0/0	7.15	6.76
(XIV)-$(C^6H^5(CH^2)^4.CHOH.CH^2)^3N$. Tri(phényl-1-hexanol-5)-amine. Chlorhydrate	F. 78°	N 0/0	2.41	2.40
		ClH 0/0	5.95	6.25

1° *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'allylbenzène.* — L'action de l'ammoniaque sur cet oxyde nous a permis d'isoler deux aminoalcools la di-(phényl-1-propanol-2)-amine (IX) et la tri-(phényl-1-propanol-2)-amine (X). Ces deux aminoalcools ont pu être séparés facilement ; en effet tandis que le premier, qui a été obtenu avec un rendement de 7 0/0 fournit un chlorhydrate très soluble dans l'eau, le second conduit à un chlorhydrate (rendement 48 0/0) très peu soluble dans l'eau froide et de saveur amère.

2° *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde de phényl-1-butène-4.* — ’action de l'ammoniaque sur cet oxyde nous a permis d'isoler ›ois aminoalcools à savoir la phényl-1-butanol-3-amine qui n'a été btenu qu'à l'état de traces, la di-(phényl-1-butanol-3)-amine (XI), ont le chlorhydrate fond à 137-139° (rendement 1 0/0) et la tri-(phé- yl-1-butanol-3)-amine (XII) (rendement 320/0) qu'il n'est pas possible e faire cristalliser et dont le chlorhydrate est insoluble dans l'eau.

3° *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde de phényl-1-pentène-4.* — ’action de l'ammoniaque sur cet oxyde nous a fourni un seul minoalcool insoluble, la tri-(phényl-1-pentanol-4)-amine (XIII) avec n rendement de 23 0/0.

4° *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde de phényl-1-hexène-5.* — ’action de l'ammoniaque sur cet oxyde nous a également fourni n sel aminoalcool insoluble, la tri(phényl-1-hexanol-5)-amine (XIV) vec un rendement de 15 0/0.

V. — ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE SUR LES OXYDES D'ÉTHYLÈNE.

Les quatre oxydes réagissent facilement sur la diméthylamine en olution benzénique. Nous avons obtenu ainsi quatre aminoalcools lont les trois premiers étaient déjà décrits. Les auteurs (11) leur ›nt attribué la formule générale $C^6H^5(CH^2)^nCOH(CH^2)N(CH^3)^2$. Ils ıdmettent donc que l'addition de la diméthylamine s'effectue par upture de l'oxygène pontal avec le carbone non substitué avec for- nation d'une fonction alcool tertiaire.

A partir de ces aminoalcools, nous avons préparé quelques sels ıotamment leurs chlorhydrates et les chlorhydrates de leurs dérivés ›enxoylés.

Atin d'isoler ces aminoalcools, nous avons opéré de la façon sui- ante : après avoir fait réagir pendant quinze jours un certain poids l'oxyde avec une solution benzénique de diméthylamine à 33 0/0 :ontenant deux fois la quantité théoriquement nécessaire de dimé- :hylamine, en présence de quelques gouttes d'eau, nous avons dis- :illé le benzène au bain-marie. Le résidu est alors traité avec une ›olution aqueuse d'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther. La :ouche éthérée contient l'oxyde qui n'a pas réagi. La solution ıqueuse est alcalinisée au moyen d'une solution de soude diluée, ›uis épuisée à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate le sodium. L'éther est évaporé. Le résidu est distillé puis transformé ›n chlorhydrate par addition d'alcool chlorhydrique et précipitation au moyen d'éther anhydre.

Les éthers benzoïques de ces aminoalcools ont été préparés en lissolvant l'aminoalcool dans le benzène et en chauffant quelques minutes avec la quantité théoriquement nécessaire de chlorure de benzoyle. On abandonne le tout 24 heures à la température du laboratoire, puis on ajoute une quantité d'éther de pétrole pour pré- cipiter le dérivé benzoylé qui est ensuite dissous dans l'alcool

(11) FOURNEAU, *Journ. Pharm. Chim.*, 1904, t. 20, p. 489. — BRAUN et MUNCH, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1941.

chlorhydrique et dont le chlorhydrate est précipité par l'éther anhydre.

Nous avons réuni ci-dessous, les constantes des aminoalcools que nous avons préparés, ainsi que celles de leurs chlorhydrates et de leurs dérivés benzoylés.

	Pts d'ébullition et de fusion	Analyse		Chlorhydrates des dérivés benzoylés		
				Pts de fusion	Analyse	
		Tr.	Calc.		Tr.	Calc.
		N 0/0	N 0/0		Cl 0/0	Cl 0/0
(XV)-$C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2.N(CH^3)^2$ (12).... Diméthylamino-3-phényl-1-propanol-2.	$Eb_{22} = 140°$			F. 155-156°	11.30	11.11
Chlorhydrate........................	F. 95°	6.73	6.54			
(XVI)-$C^6H^5(CH^2)^2.CHOH.CH^2.N(CH^3)^2$ .... Diméthylamino-4-phényl-1-butanol-3.	Eb_{14} — 145°			F. 155°	10.96	10.[illegible]
Chlorhydrate........................	F. 60°					
(XVII)-$C^6H^5(CH^2)^3CHOH.CH^2.N(CH^3)^2$..... Diméthylamino-5-phényl-1-pentanol-4 (13).	Eb_{13} = 155-158°			F. 136°	10	10.[illegible]
Chlorhydrate........................	F. 75-76°	5.95	5.74			
(XVIII)-$C^6H^5(CH^2)^4.CHOH.CH^2.N(CH^3)^2$... Diméthylamino-6-phényl-1-hexanol-5.	$Eb_{17} = 171°$	Cl 0/0	Cl 0/0	F. 126°	9.66	9.77
Chlorhydrate........................	F. 104°	13.73	13.78			

(Laboratoire de pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.

N° 148. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XVIII. Isomérisation des oxydes de phénylcyclohexène et de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène. Transposition moléculaire avec passage d'un cycle en C^6 à un cycle en C^5 (1); par Jeanne LÉVY et J. SFIRAS.

(2.9.1931.)

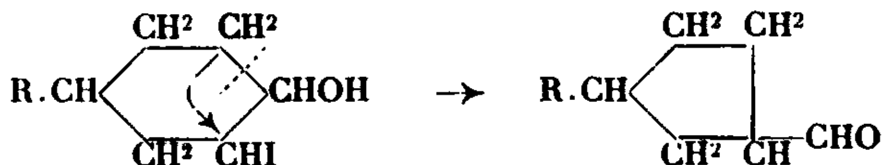
Dès 1913, M. Tiffeneau a signalé une très curieuse transposition moléculaire (2) s'appliquant à des composés hydrocycliques et comportant un raccourcissement du cycle à la suite d'une rupture de la chaîne cyclique, suivie elle-même d'une fermeture sur l'atome de carbone voisin de celui où le chaînon rompu était initialement fixé. Cette transposition, analogue dans une certaine mesure à celle réalisée par le même auteur dans la série des glycols et de leurs iodhydrines, a été observée pour la première fois dans la déshalogénation argentique des iodhydrines du cyclohexanediol et de ses homologues; elle a conduit à des aldéhydes cyclopentane carboniques (R=H ou CH^3) :

(12) Fourneau, *Journ. Pharm. Chim.*, 1904, t. 20, p. 489.

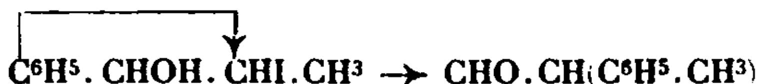
(13) Braun et Munch, *loc. cit.*

(1) La plupart des faits exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de notes préliminaires. *C. R.*, 1928, t. 187, p. 45; 1930, t. 191, p. 261.

(2) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1913, t. 15, p. 80; *C. R.*, 1914, t. 159, p. 771.



Cette déshalogénation rappelle celles maintes fois signalées dans divers mémoires antérieurs ainsi que dans quelques mémoires récents et dont l'exemple suivant est le type le plus simple :



Toutefois, pour expliquer le mécanisme de cette transposition M. Tiffeneau. admis par analogie avec certaines transpositions en série terpénique ou même aliphatique (transposition rétropinacolique), que l'élimination de IH a lieu sur le groupe CHI avec formation d'un carbone bivalent, et les recherches de Meerwein sur la déshydratation du diméthylcyclohexanol vinrent confirmer cette manière de voir. Mais nous verrons plus loin que d'autres mécanismes peuvent être envisagés.

La même transposition, effectuée quelques années plus tard avec l'iodhydrine du glycol tétrahydronaphtalénique, conduisit à un aldéhyde avec raccourcissement de cycle, l'aldéhyde α-hydrindène carbonique. Toutefois dans ce cas il s'agissait d'une véritable migration phénylique (3).

D'autres phénomènes de transposition avec raccourcissement de cycle ont été également signalés, notamment par Meerwein dans la déshydratation du diméthylcyclohexanol (2), par Faworski dans la déshalogénation par la potasse alcoolique de cétones hydrocycliques monochlorées (4). Enfin, tout récemment dans l'action des dérivés organomagnésiens sur les chlorhydrines des glycols hydrocycliques et sur les oxydes d'éthylène correspondants (6), de pareilles transpositions avec raccourcissement du cycle ont été signalées et attribuées à une isomérisation possible de ces oxydes d'éthylène.

Nous avons pu observer une transposition absolument analogue, avec le même passage d'un cycle en C^6 à un cycle en C^5, en isomérisant par la chaleur divers oxydes hydrocycliques, notamment l'oxyde de phénylcyclohexène et son homologue méthylé en para. Comme on pouvait le prévoir étant donné la forte capacité affinitaire du phényle, la rupture de l'oxygène pontal se produit du côté du carbone porteur de ce phényle; puis, résultat tout à fait inattendu, il y a migration simultanée mais inégale des deux substituants du carbone porteur de l'oxygène, à savoir H et CH^3 d'où formation

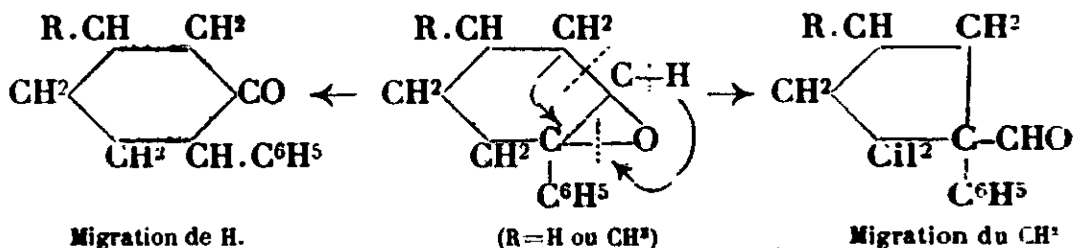
(3) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **27**, p. 7 et 1920, t. **27**, p. 782.

(4) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1914, t. **405**, p. 142-147.

(5) Faworski et Bojovski. *Journ. Soc. phys. chem.*, 1920, t. **50**, p. 582. — Wallach, *Lieb. Ann.*, 1918, t. **414**, p. 296.

(6) Godchot et Mlle Cauquil. *C. R.*, 1928, t. **188**, p. 375 et 955. — Vavon et Mitchovitch, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 702.

d'une phénylcyclohexanone (migration de H) et d'un aldéhyde phénylcyclopentanique (migration de CH^2) :

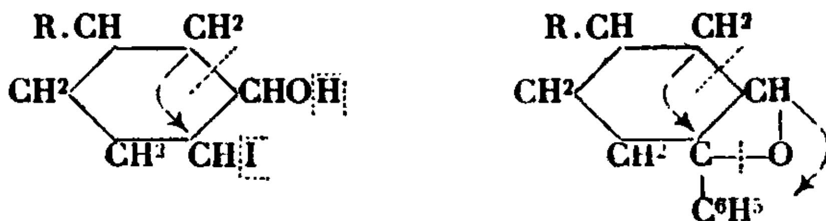


Migration de H. (R=H ou CH^3) Migration du CH^2

Cette formation d'aldéhyde phénylcyclopentanique comporte plusieurs conséquences théoriques, non seulement au point de vue des capacités affinitaires et des aptitudes migratrices, mais encore en ce qui concerne le mécanisme de la réaction.

Sans revenir sur la question de la forte capacité affinitaire du phényle, qui se trouve prouvée une fois de plus, puisque la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté de ce radical, nous insisterons sur la question des aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et de la chaîne cyclique. D'après les faibles proportions d'aldéhyde formées dans cette réaction, on peut conclure que les aptitudes migratrices de l'hydrogène, tout en étant voisines de celles de la chaîne envisagée, lui sont nettement supérieures.

Or, dans les réactions de déshalogénation des iodhydrines de glycols hydrocycliques abordées par M. Tiffeneau, les rendements en aldéhyde cyclopentanique ne sont pas très supérieurs aux nôtres (10 à 20 0/0 : communication privée); mais cet aldéhyde $C^{12}H^{14}O$ ou son homologue $C^{13}H^{16}O$ est le seul produit formé si bien que dans ces deux cas la migration de la chaîne est exclusive.



Migration exclusive du chaînon CH^2 Migration mixte du chaînon CH^2 et surtout de H.

Ainsi les aptitudes migratrices du chaînon CH^2 sont beaucoup moindres lorsque la chaîne dont il fait partie est substituée par un phényle que lorsqu'elle n'est pas substituée.

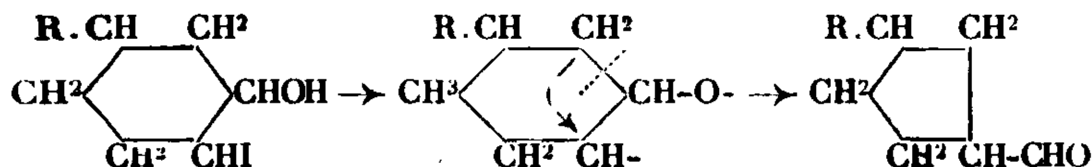
De même il semble que la substitution par un méthyle en para diminue les rendements en aldéhyde (2 0/0 au lieu de 9 0/0) et influence donc dans un sens défavorable les aptitudes migratrices du chaînon terminal de cette chaîne.

On peut également tirer des faits ci-dessus quelques conclusions en ce qui concerne le mécanisme de la déshalogénation des iodhydrines des glycols hydrocycliques.

M. Tiffeneau avait envisagé, avons-nous rappelé ci-dessus, une élimination de IH sur le même atome de carbone avec formation d'un carbone bivalent. Les résultats que nous avons obtenus dans l'isomérisation des oxydes, et qui sont parfaitement analogues, nous montrent que le mécanisme d'élimination de IH doit être celui

adopté ultérieurement par M. Tiffeneau pour toutes les déshalogénations d'iodhydrines de glycols et pour toutes les déshydratations de glycol (sauf pour le cas où il y a formation intermédiaire de vinyliques).

La déshalogénation de l'iodhydrine du cyclohexanediol et de son homologue méthylé en para doit donc être formulée comme suit pour R=H ou CH^3.



L'étude expérimentale exposée ci-après comprend : 1° la préparation des deux carbures éthyléniques qui nous ont servi de point de départ : 2° la description des oxydes d'éthylène correspondants et l'étude de leur isomérisation ainsi que la détermination de la structure des produits d'isomérisation ; 3° et 4° l'étude de l'action de l'ammoniaque (3°) et de la diméthylamine (4°) sur ces mêmes oxydes d'éthylène.

I. Phényl-1-cyclohexène et phényl-1-méthyl-4-cyclohexène.

Ces deux carbures éthyléniques ont été préparés par déshydratation des alcools correspondants obtenus eux-mêmes par action d'une solution titrée de bromure de magnésium phényle sur la cyclohexanone et sur la paraméthylcyclohexanone. La déshydratation de ces carbinols a été effectuée, comme l'ont décrit les auteurs qui les avaient antérieurement préparés, soit par l'acide oxalique, soit par la ponce sulfurique. Nous donnons ci-joint les constantes de ces deux carbures.

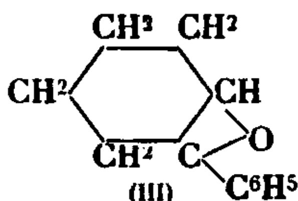
Le *phényl-1-cyclohexène* (I) bout à 133° sous 20 mm. D_0^{8} : 1,008, $n_D^{17} = 1569$ (7), et le *phényl-1-méthyl-4-cyclohexène* (II) bout à 147° sous 23 mm., $n_D^{17} = 1,536$ (8).

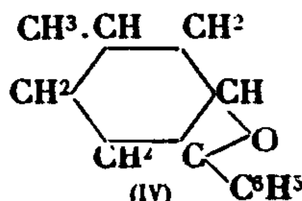
Pour fixer d'une façon certaine la constitution de ces carbures nous les avons oxydés. L'oxydation du phényl-1-cyclohexène (1) au moyen de permanganate de potassium à 5 0/0, nous a fourni de de l'acide benzoylvalérique fusible à 77-78° dont la semicarbazone fond à 183° (9). L'oxydation du phényl-1-méthyl-4-cyclohexène au moyen de l'acide chromique en solution acétique, nous a permis d'isoler l'acide benzoyl-1-méthyl-3-valérique fusible à 53° qui fournit une semicarbazone fusible à 214° dont nous donnons ci-dessous l'analyse.

Dosage d'azote de la semicarbazone F. 214°. — Subst., 0gr,213 ; N : 28cm³,5 ; T. 21° ; H : 752 mm. ; N 0/0 15. — Calculé pour $C^{14}H^{19}N^3O^3$: N 0/0, 15,20.

(7) Le Brazidec, *C. R.*, 1914, t. 159, p. 774.
(8) Sabatier et Mailhe, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. 10, p. 528.
(9) Bauer, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 288.

II. Oxydes de phénylcyclohexène et de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène.





Ces deux oxydes ont été préparés par oxydation des carbures ci-dessus décrits au moyen de l'acide perbenzoïque.

L'*oxyde de phénylcyclohexène* (III) bout à 136° sous 15 mm. (10) : $D^{17}_{0} = 1,0875$, $n^{17}_{D} = 1.5434$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 82,50 : H 0/0, 8,0. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O$: C 0/0, 82,75 ; H 0/0, 8,04.

L'*oxyde de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène* (IV) bout à 140-141° sous 15 mm. ; il cristallise par refroidissement et, après recristallisation, fond à 36°.

Isomérisation. — Ces deux oxydes sont beaucoup moins stables que l'oxyde de phényl-1-hexène (5). La distillation à la pression atmosphérique provoque déjà leur isomérisation. L'addition de catalyseurs tels que le chlorure de zinc anhydre ou la ponce sulfurique augmente considérablement le rendement en produits isomérisés.

1° *Isomérisation de l'oxyde de phénylcyclohexène.* — Cet oxyde a été isomérisé, soit par simple distillation à la pression ordinaire, soit en le faisant bouillir à reflux pendant quelques minutes, soit par chauffage en présence de ponce sulfurique ou de chlorure de zinc anhydre. Dans tous les cas, il nous a été possible d'isoler dans le produit d'isomérisation deux substances : la phényl-1-cyclohexanone-2 (V) et l'aldéhyde phényl-1-cyclopentanecarbonique (VI) avec des rendements qui, dans les expériences les plus favorables, ont été respectivement de 60 et de 9 0/0.

Isomères de formule $C^{12}H^{14}O$	Pts d'ébul. et de fusion	Dérivés	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
(V)-CH^2 ring: CH^2 CH^2 / CO / CH^2 CH.C^6H^5 Phényl-1-cyclohexanone-2.	F. 61°	Sem. F. 196° Oxime F. 169°	N 0/0 7.26	7.40
(VI)-CH^2 ring: CH^2 CH^2 / CH^2 C.CHO / C^6H^5 Aldéhyde phényl-1-cyclopentane carbonique.	$Eb_{15} = 134°$	Sem. F. 196°.5	C 0/0 67.20 H 0/0 7.77	67.53 7.35

Ces deux substances ont été isolées comme il est décrit ci-dessous. Le produit d'isomérisation a été séparé par distillation sous

(10) Nametkin et Iwanoff, *D. ch. G.*. 1923, t. 56, p. 1805.

15 mm. en deux portions différentes, l'une passant à 133-138° et l'autre à 145-146°.

a) *Etude de la fraction distillant à 133-138° sous 15 mm.* — La fraction la plus basse a été transformée en semicarbazone. De la semicarbazone brute on isole deux semicarbazones fusibles respectivement à 196°,5 et 196° dont la solubilité dans l'alcool est sensiblement la même, mais dont les formes cristallines sont distinctes, Cette différence de formes cristallines nous a permis de séparer quelques gros cristaux obtenus par cristallisation lente. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool de chaque partie ainsi séparée nous a permis d'isoler deux semicarbazones pures dont l'une, assez abondante, fusible à 196°,5 a été caractérisée comme celle de l'aldéhyde phényl-1-cyclopentane carbonique (VI) et dont l'autre, plus rare et fusible à 196°, a été identifiée avec la semicarbazone de la phénylcyclohexanone-2 (V) (11). La semicarbazone fusible à 196°,5, hydrolysée au moyen d'acide chlorhydrique au 1/10 a fourni une substance distillant à 134° sous 15/16 mm. qui réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal, à chaud la liqueur de Fehling et qui recolore la fuschine décolorée par l'anhydride sulfureux. D'autre part cette substance fournit, par oxydation ménagée au moyen d'oxyde d'argent fraîchement préparé, un acide fusible à 156-157° qui répond à la formule $C^{12}H^{14}O^{2}$. A partir de cet acide, et par l'intermédiaire de son chlorure, nous avons préparé l'amide correspondante, fusible à 108° qui répond à la formule $C^{12}H^{15}ON$.

Analyse de l'acide fusible à 156-157°. — Subst., 0gr,118; CO^2, 0gr,328; H^2O, 0gr,079. — Trouvé : C 0/0, 75,41 ; H 0/0, 7,57. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^{2}$: C 0/0, 75,78 : H 0/0, 7,36.

Dosage d'azote dans l'amide fusible à 108° (Microkjeldahl). — Subst., 0gr,0042; ClH, 74,12; *n* : 1cm³,56 ; N 0/0, 7. — Calculé pour $C^{12}H^{15}ON$: N 0/0, 7,40.

Le produit dont la semicarbazone est fusible à 196°,5 possède donc toutes les propriétés des aldéhydes. Nous le considérons comme étant l'aldéhyde phényl-1-cyclopentanecarbonique (VI).

b) *Etude de la fraction distillant à 145-146°/15 mm.* — Cette fraction est constituée par un produit solide qui, cristallisé dans l'alcool dilué, fond à 61-62° et fournit une semicarbazone fusible à 196° qui a pu être identifiée avec celle de la phénylcyclohexanone.

Afin de mieux fixer la constitution du produit fusible à 61° nous l'avons oxydé au moyen du permanganate en solution acétonique. On obtient ainsi le même acide benzoylvalérique fusible à 78° (semicarbazone 183°) qui a été obtenue par oxydation du carbure initial. Ces résultats permettent donc de considérer le produit ci-dessus comme étant la phényl-1-cyclohexanone-2.

2° *Isomérisation de l'oxyde de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène.* — Nous avons isomérisé cet oxyde soit par distillation à la pression atmosphérique, soit par distillation en présence de ponce sulfurique

(11) Le Brazidec, *loc. cit.*

on en présence de chlorure de zinc. Quel que soit le mode d'isomérisation utilisé il nous a toujours été possible d'isoler deux substances caractérisées respectivement, l'une comme la phényl-méthyl-4-cyclohexanone (VII), l'autre comme l'aldéhyde phényl-1-méthyl-3-cyclopentanecarbonique (VIII).

Isomères de formule $C^{13}H^{16}O$	Pts d'ébul. et de fusion	Dérivés	Analyses: Trouvé	Analyses: Calculé
$CH^3.CH$ CH^2 (VII)-CH^2 < > CO .... CH^2 $CH.C^6H^5$ Phényl-1-méthyl-4-cyclohexanone-2.	F. 62°	Sem. F. 217°		
$CH^3.CH$ CH^2 (VIII)-CH^2 < .... CH^2 $C.CHO$ C^6H^5 Aldéhyde phényl-1-méthyl-4-cyclopentanecarboniqne.		Sem. F. 172°	N0/0 17.54	17.10

Dans les cas les plus favorables, les rendements en produit aldéhydique n'ont pas dépassé 2 0/0, ceux en produit cétonique se sont élevés à 55 0/0. Le produit d'isomérisation est séparé par distillation sous 15 mm. en deux fractions qui distillent respectivement entre 140-143° et entre 150-165°.

a) *Etude de la fraction distillant à 140-143° sous 15 mm.* — Cette fraction qui est en très faible quantité est transformée en semicarbazone. Par de nombreuses cristallisations fractionnées, on isole deux semicarbazones fusibles respectivement à 172 et 217° que nous avons pu caractériser comme étant celles de l'aldéhyde phényl-1-méthyl-4-cyclopentane carbonique et de la phényl-1-méthyl-4-cyclohexanone (VII). La semicarbazone fusible à 172° a été traitée par l'acide chlorhydrique et on a isolé quelques gouttes d'une substance à odeur forte qui, oxydée au moyen d'oxyde d'argent, a fourni un acide fusible à 124° qui répond à la formule $C^{13}H^{16}O^2$, déduite de l'analyse ci-dessous, et que nous considérons comme l'acide phéuyl-1-méthyl-4-cyclopentane carbouique.

Microtitrage de l'acide fusible à 124°. Substance 0,023. Substance dosée 0,0092 HONa (*n*: 43,55) 1,96. P. M. trouvé 204,4. P. M. calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$: 204.

b) *Etude de la fraction distillant à 150-165° sous 15 mm.* — Cette fraction se solidifie par refroidissement. Le produit fusible à 62° fournit une semicarbazone fusible à 217°. Le produit solide est traité par une solution de permanganate de potassium qui le transforme en acide benzoyl-1-méthyl-3-valérique (semicarbazone F. 214°) identique à l'acide obtenu par oxydation du carbure correspondant. Ces résultats nous permettent de considérer cette substance comme étant la phényl-1-méthyl-4-cyclohexanone.

III. Action de l'ammoniaque sur les oxydes de phénylcyclohexène et de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène.

Ces deux oxydes réagissent difficilement à froid sur l'ammoniaque, mais assez facilement à 150°. Il nous a donc fallu opérer en tubes scellés. Nous avons mis en contact les oxydes ci-dessus avec 7 à 8 fois leur poids d'ammoniaque en tubes scellés et nous avons chauffé à 150° pendant 20 heures. Le mode opératoire adopté pour isoler les aminoalcools formés a été le suivant : le produit de réaction est jeté dans l'eau et épuisé à l'éther qui enlève l'oxyde non attaqué ou ses produits d'isomérisation. La solution acide ainsi purifiée est alcalinisée au moyen de soude au 1/10 puis épuisée à nouveau à l'éther. Les éthers sont évaporés. Le résidu est constitué par les aminoalcools obtenus. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les constantes physiques des aminoalcools qui se sont formés dans ces réactions.

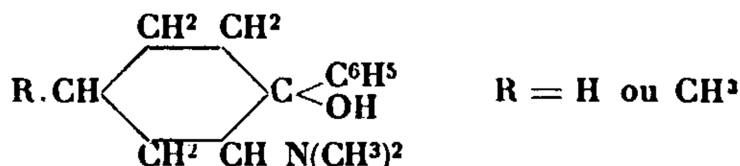
1° *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde de phényl-1-cyclohexène-1.2.* — L'action de l'ammoniaque sur cet oxyde nous a permis d'isoler un mélange de deux aminoalcools, l'un à fonction amine primaire qui se forme en quantité prépondérante (25 0/0), la phényl-1-cyclohexanol-1-amine-1, l'autre à fonction amine secondaire la diphényl-i-cyclohexanol-1-amine qui se forme en très petite quantité et qui n'a pu être isolé à l'état pur.

	Points de fusion et d'ébullition	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
(IX)–CH^2 ‹cycle: CH^2 CH^2 / $CH.NH^2$ / CH^2 $C(OH)C^6H^5$› Phényl-1-cyclohexanol-1-amine-2.	F. 105°		
Chlorhydrate	F. 140°	Cl 0/0 15.15 N 0/0 5.85	15.65 6.15

2° *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène.* — L'action de l'ammoniaque sur cet oxyde nous a permis d'isoler deux aminoalcools, l'un la phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1-amine (X) R^t 25 0/0, l'autre la di(phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1-)amine-2 (XI) (R^t 5 0/0).

	Points de fusion et d'ébullition	Analyses Trouvé	Analyses Calculé
(X)–CH^2 ‹cycle: $CH^3.CH$ CH^2 / $CH.NH^2$ / CH^2 $C(OH)C^6H^5$› Phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1-amine-2.	Eb_{17} = 185°		
Chlorhydrate	F. 135°	Cl 0/0 14.36 N 0/0 6.04	15.11 5.79
(XI)– [CH^2 ‹cycle: $CH^3.CH$ CH^2 / CH / CH^2 $C(OH)C^6H^5$›]$_2$ NH Di(phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1)-amine-2.	Eb_{15} = 220-230°		
Chlorhydrate	F. 156°	N 0/0 3.02	3.51

IV. Action de la diméthylamine sur les oxydes de phénylcyclohexène et de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène.



Ces oxydes ne réagissent pas à froid sur la diméthylamine. Nous avons dû les chauffer avec une solution benzénique de diméthylamine en tubes scellés vers 160° pendant 20 à 24 heures. Nous avons suivi un mode opératoire identique à celui qui est décrit ci-dessus et isolé dans chaque cas un unique aminoalcool dont nous avons préparé le chlorhydrate ainsi que le dérivé benzylé.

Phényl-1-cyclohexanol-1-diméthylamine. — Cet aminoalcool bout à 172-173° sous 18mm. Son chlorhydrate fond à 174°. N 0/0, trouvé : 5,21; calculé : 5,47. Le chlorhydrate de son dérivé benzoylé fond à 154°. Cl 0/0, trouvé : 9,79; calculé : 9,90.

Phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1-diméthylamine. — Cet aminoalcool fond à 103°. Son chlorhydrate est fusible à 187°. Cl 0/0, trouvé : 12,75; calculé : 13,17. Le chlorhydrate de son dérivé benzoylé fond à 190°. Cl 0/0, trouvé : 9,34; calculé : 9,50.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 149. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XIX. Capacités affinitaires des radicaux amyle et isoamyle comparées à celle de l'hydrogène; par Jeanne LÉVY et R. PERNOT.

(2 9.1931.)

Etant donné que l'isomérisation des oxydes d'éthylène : $C^6H^5(CH^2)^n$-CH-CH² (pont —O— entre les deux CH) dans lesquels *n* varie de 1 à 4 conduit régulièrement aux cétones $C^6H^5(CH^2)^nCO.CH^3$ et non aux aldéhydes $C^6H^5(CH^2)^4CH^2CHO$ (1), il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement de quelques oxydes d'éthylène de la série acyclique dont la structure est analogue et qui résultent du remplacement du radical $C^6H^5(CH^2)^4$ par des radicaux alcoylés tels que l'amyle ou l'isoamyle.

Nous avons préparé à cet effet les oxydes d'heptène et d'isoheptène. Ces oxydes constituent des composés très stables; aussi pour effectuer leur isomérisation avons-nous dû faire passer leurs vapeurs sur de la terre d'infusoires maintenue à une température de 270-280°. Dans ces conditions, l'isomérisation des oxydes s'est effectuée par rupture de la liaison oxydique non avec le CH² mais avec le CH c'est-à-dire avec le carbone substitué et il y a eu formation d'heptanal ou d'isoheptanal suivant le schéma :



(1) Jeanne Lévy et Sfiras (ce *Bulletin*, 1931, p. 1823).

Si l'on admet que dans les oxydes d'éthylène, la rupture de l'oxyène pontal a lieu sur le carbone dont les substituants possèdent es plus fortes capacités affinitaires, on peut conclure des résultats i-dessus que l'amyle et l'isoamyle ont des capacités affinitaires upérieures à celle de l'hydrogène.

Nous avons été conduit aux mêmes conclusions dans l'étude de a fixation de l'acide hypoiodeux sur l'un des carbures correspon-lants aux oxydes ci-dessus, l'isoheptène.

Nous avons obtenu une iodhydrine que le nitrate d'argent a ransformé par déshalogénation en isoamylméthylcétone. Ainsi 'iodhydrine obtenue a pour formule $C^5H^{11}.CHOH.CH^2I$ et comme 'iode se fixe toujours loin du radical à forte capacité affinitaire, n peut en conclure que l'isoamyle l'emporte à ce point de vue ur l'hydrogène.

1° *Préparation des oxydes d'heptène et d'isoheptène.* — Ces oxydes nt été obtenus à partir des carbures correspondants, l'heptène (2) t l'isoheptène (3) antérieurement décrits.

Nous avons préparé ces carbures en utilisant la méthode de Kirrmann (4) qui consiste à ajouter au bromure d'allyle la quantité théorique de bromure de magnésium butyle ou de magnésium isobutyle préalablement dosé par la méthode de Job. Le complexe magnésien est décomposé à la façon habituelle et les carbures isolés et rectifiés. Quant aux oxydes d'éthylène correspondants ils avaient déjà été décrits. L'oxyde d'heptène avait été obtenu par Braun et Schirmacher (4) par décomposition par la chaleur de l'hydrate d'heptanoltriméthylammonium $CH^3(CH^2)^4(CH-CH^2OH)N(CH^3)^3OH$. il bout à 143-145°. Quant à l'oxyde d'isoheptène, il avait été préparé par Detœuf (5) par action de la soude alcoolique ou de la potasse sèche sur la monochlorhydrine de l'isoheptanol; il bout à 140-145° (6). Nous avons préparé ces deux oxydes en faisant agir l'acide perbenzoïque en solution dans l'éther sur les deux carbures correspondants. L'oxydation s'effectue lentement. On isole les oxydes à la façon habituelle et on les rectifie.

2° *Isomérisation.* — Ces deux oxydes sont stables et distillent sans s'isomériser à la pression ordinaire. On peut même les chauffer à reflux sans les décomposer. Chauffés en présence de chlorure de zinc, ils se résinifient sans s'isomériser.

L'isomérisation a été réalisée en faisant passer leur vapeur sur de la terre d'infusoires maintenue à 275-280° dans un tube de verre long de 40 cm. Le distillat est rectifié et transformé au moyen de chlorhydrate de semicarbazide en semicarbazone et d'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique.

(2) Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 988.

(3) Barbier et Grignard, *Id.*, 1904, t. 31, p. 841.

(4) Braun et W. Schirmacher, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 1845.

(5) Detoeuf, *Bull. Soc. chim.* 1922, t. 31, p. 169. L'oxyde décrit par de Rességuier (*id.* 1914, t. 16, p. 184), Eb. 156°, est vraisemblablement impur,

(6) L'isomérisation de cet oxyde a déjà été réalisée autrefois par de Rességuier (*loc. cit.*) avec formation en faible quantité d'aldéhyde et de cétone Toutefois il semble qu'il ne faille pas tenir compte de ces résultats pour la raison donnée au renvoi (5).

a) *Isomérisation de l'oxyde d'heptène.* — L'oxyde d'heptène se transforme par isomérisation en une substance aldéhydique d'odeur caractéristique et fournissant une semicarbazone fusible à 10..., qui a été identifiée avec celle obtenue directement à partir de l'œnanthol provenant de la distillation sèche de l'huile de ricin.

b) *Isomérisation de l'oxyde d'isoheptène.* — L'oxyde d'isoheptène fournit par isomérisation un produit aldéhydique qui donne une semicarbazone fusible à 114°; il diffère de l'isobeptanone $(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ dont la semicarbazone (7) fond à 141-142° et que nous avons préparée par action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine obtenue à partie de l'isoheptène (8). Ce produit d'isomérlsation dont la semicarbazone répond à la formule $C^8H^{16}N^3O$ est vraisemblablement la semicarbazone de l'isoheptanal.

Dosage d'azote. — Subst., 0,152; Az. à 22° sous 727 : 33$^{cm^3}$,7. — Trouvé N 0/0, 24,8. — Calculé pour $C^8H^{16}N^3O$: 24.56.

L'isomérisatlon des deux oxydes d'heptène et d'isoheptène a donc lieu par scission de la liaison oxydique avec le carbone du CH substitué par les radicaux amyle et isoamyle: elle comporte la migration d'un hydrogène et la formation d'aldéhyde.

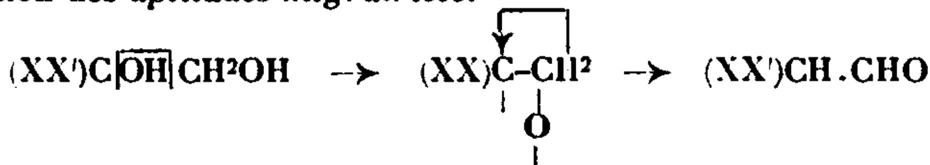
(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris

N° 150. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. Capacité affinitaire du radical benzyle. XX. Etude du dibenzylglycol et de l'oxyde d'éthylène correspondant; par M. TIFFENEAU, A. ORÉKHOFF et Jeanne LÉVY.

(13.8.1931.)

La déshydratation des α-glycols primaires tertiaires ne semble pas devoir à première vue présenter un grand intérêt en ce qui concerne les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices.

En effet, dans tous les cas connus, aussi bien pour les glycols diarylés et arylalcoylés que pour les glycols dialcoylés, cette déshydratation s'accomplit par élimination de l'oxhydryle tertiaire, avec formation d'aldéhydes non transposés, ce qui exclut l'intervention des *aptitudes migratrices.*



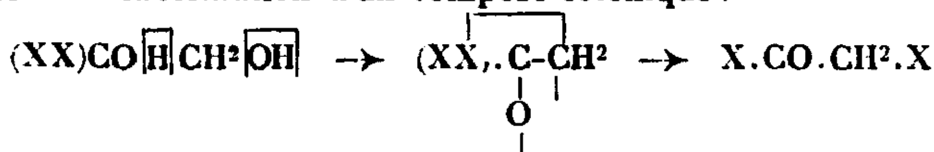
Pour ce qui concerne les *capacités affinitaires* des radicaux X et X', cette élimination de l'oxhydryle tertiaire est d'accord avec l'opinion généralement admise que cet oxhydryle est moins stable que l'oxhydryle primaire, ce qui concorde avec ce que l'on sait sur les capacités affinitaires des deux hydrogènes du groupement alcool

(7) DARZENS, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 132.

(8) Cette action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée de l'isoheptène a été également étudiée par de Rességnier (*loc. cit.*) qui a signalé de même la formation d'isobeptanone qui serait accompagnée d'isoheptanal.

primaire par rapport à celle des deux radicaux fixés sur le carbone porteur de l'oxhydryle tertiaire. Ou conçoit donc que cette élimination de l'oxhydryle tertiaire soit la règle dans tous les cas où X et X' comprennent un ou deux radicaux aryles ou encore deux radicaux aicoyles, peut-être même lorsque ceux-ci sont à faible capacité affinitaire comme des éthyles (1).

Toutefois on peut se demander si pour certains radicaux à très faible capacité affinitaire (2) comme le benzyle, et à condition quet la stabilité des oxhydryles ne soit pas modifiée comme elle l'est parfois sous l'influence propre du réactif, notamment dans le cas de SO^4H^2, on peut se demander si la réaction ne pourrait pas exceptionnellement se réaliser comme il suit par élimination de l'oxhydryle primaire, celle-ci étant suivie de la migration du radical X et de la formation d'un composé cétonique :



Pour tenter de résoudre ce problème nous avons entrepris l'étude de la déshydratation du dibenzylglycol qu'on obtient facilement par action du chlorure de magnésium benzyle sur le glycolate d'éthyle. Avec l'acide sulfurique concentré, dont nous savons que dans la série des aryldialcoylglycols Ar . CHOH . COH(RR') ce réactif augmente la stabilité de l'oxhydryle tertiaire par rapport à celle de l'oxhydryle secondaire, nous n'avons obtenu que des résines dont il a été impossible d'isoler aucun produit défini. Par la chaleur seule, il ne s'est produit aucune perte d'eau, et le dibenzylglycol, quoique possédant un oxhydryle tertiaire, peut, aussi bien à la pression ordinaire que dans le vide et malgré son point d'ébullition relativement élevé, distiller sans altération. C'est seulement par chauffage avec l'acide sulfurique dilué que nous sommes parvenus à déshydrater ce glycol ; mais à notre grande surprise, le produit de cette déshydratation n'a pas été l'aldéhyde dibenzylacétique attendu mais son isomère l'oxyde d'éthylène (3) correspondant. C'est seulement lorsqu'on soumet, comme nous l'avons fait, l'éther oxyde de ce glycol (méthode de Béhal et Sommelet) à la même déshydratation que l'on obtient cet aldéhyde avec des rendements presque quantitatifs.

On constate d'autre part que l'oxyde d'éthylène ainsi formé est d'une stabilité remarquable. Cet oxyde ne s'isomérise pas sous l'in-

(1) Seul l'éther oxyde correspondant a été étudié à ce point de vue. Béhal et Sommelet, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 303. — Stoermer, *D. ch. G.*, 1906, t. 39. p. 2297 ; il n'est pas sûr que le glycol correspondant se déshydrate de la même manière.

(2) On a vu dans un mémoire précédent (p. 1830) de Jeanne Lévy et Sfiras que les radicaux $C^6H^5(CH^2)^n$, pour $n = 1$ à 4, tout au moins en ce qui concerne l'isomérisation des oxydes monosubstitués, se montrent doués de capacités affinitaires inférieures à celle de l'hydrogène.

(3) On connaît déjà quelques cas de formation d'oxyde éthylénique par déshydratation des glycols et précisément chez ceux dont les capacités affinitaires des substituants sont sensiblement égales.

fluence de la chaleur en présence des catalyseurs habituels (ponce sulfurique, chlorure de zinc); enfin, par chauffage avec de l'eau légèrement acidulée il ne se transforme pas en glycol. La stabilité de cet oxyde éthylénique, dont on pouvait cependant supposer qu'elle est faible étant donné le caractère généralement labile des liaisons avec un carbone disubstitué, semble être une preuve que la capacité affinitaire du radical benzyle est très faible et qu'ainsi se trouve renforcée, d'une part, la liaison de l'oxhydryle tertiaire dans le dibenzylglycol, d'autre part, dans l'oxyde d'éthyiène correspondant, la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone porteur de deux benzyles. On connaît divers exemples d'une stabilité remarquable des oxydes d'éthyiène sous l'influence des substituants dont les capacités affinitaires sont équivalentes (4). On serait donc en présence d'un fait assez général qui, dans le cas du dibenzylglycol et de son oxyde, se manifesterait dans toute son ampleur.

Quant au mécanisme de la formation d'oxyde à partir du dibenzylglycol par élimination de l'un des oxhydryles il n'est pas possible de décider quel est celui de ces oxhydryles, le primaire ou le tertiaire, qui s'élimine. Peut-être sont-ils éliminés simultanément comme dans les deux formules ci-après :



(I) $(C^6H^5CH^2)C\boxed{OH}.CH^2O\boxed{H}$ (II) $(C^6H^5CH^2)^2CO\boxed{H}.CH^2\boxed{OH}$

En tout cas on peut prétendre qu'il n'y a vraisemblablement pas eu de déshydratation vinylique, ce qui est en faveur de la formule II. Toutefois il est difficile d'expliquer pourquoi une déshydratation de ce type ne conduit pas à la formation de diphényl-1.4-butanone-2 par migration du benzyle dont on sait que les aptitudes migratrices sont très marquées. Nous nous trouvons ici en présence d'une particularité que nous nous proposons d'étudier ultérieurement.

Quoiqu'il en soit, d'après la stabilité remarquable de l'oxyde de dibenzylstyrolène et aussi d'après la formation de cet oxyde à partir du glycol correspondant, nous pouvons conclure que les capacités affinitaires du benzyle et de l'hydrogène sont vraisemblablement très voisines.

La partie expérimentale de ce mémoire est divisée en trois chapitres : 1° la préparation et la description du dibenzylglycol dissymétrique ainsi que l'étude de sa déshydratation qui a conduit à l'isolement de l'oxyde de dibenzyléthylène dissymétrique ; 2° la description de l'oxyde de dibenzyléthylène et les essais effectués en vue de son isomérisation ; 3° la préparation de l'aldéhyde dibenzylacétique et de la diphényl-1.4-butanone-2 $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^2.C^6H^5$, c'est-à-dire des deux substances isomères de l'oxyde de diphényléthylène qui auraient théoriquement pu se former dans la déshydratation du glycol correspondant. Nous avons réuni dans un tableau placé plus loin les constantes physiques et les analyses des différents isomères linéaires de formule $C^{16}H^{16}O$.

(4) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 763. — Read et Campbell, *J. chem. Soc. Lond.*, 1920, p. 2674.

I. Dibenzylglycol dissymétrique.



Préparation et déshydratation.

1° *Préparation.* — Dans une solution éthérée de chlorure de magnésiumbenzyle préparé avec 260 g. de $C^6H^5CH^2Cl$ et 48 g. de Mg (4 mol.), on laisse couler goutte à goutte 52 g. de glycolate d'éthyle (1 mol.) dilué de son volume d'éther. Le complexe cristallin qui se forme est décomposé à la façon habituelle ; les éthers d'extraction sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle est entraînée à la vapeur d'eau pour éliminer la pins grande partie du dibenzyle qui s'est formé ; le résidu non entraîné (70 g.) est constitué par une huile jaune clair qui se prend rapidement en une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation, soit dans un mélange à parties égales de benzène et d'éther de pétrole, soit dans l'alcool. On obtient ainsi d'assez longues aiguilles fines et incolores, fusibles à 100-101°, très solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole et dans l'eau bouillante. Le dibenzylglycol distille sans se déshydrater à 359-360° sous 760 mm.

Analyse. — Subst., 0g,1433 ; CO^2, 0g,4155 ; H^2O, 0g,0973. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O^2$: C 0/0, 79,34 ; H 0/0, 7,44. — Trouvé : C 0/0, 79,07 ; H 0/0, 7,59.

2° *Déshydratation du dibenzylglycol.* — La déshydratation de ce glycol a été entreprise suivant quatre modalités différentes, à savoir : action de la chaleur en présence de terres d'infusoires, action de l'acide sulfurique concentré à froid, action de l'acide sulfurique à 20 0/0 à chaud, action de l'acide oxalique sec.

a) *Action de la chaleur.* — Tandis que le dibenzylglycol distille sans perte d'eau sous la pression de 760 mm., il est susceptible de se déshydrater si on le soumet à une longue ébullition à reflux en présence de terre d'infusoires. Dans ces conditions, on isole avec de très mauvais rendements des traces d'une substance distillant à 305-310° qui réduit la liqueur de Fehling, mais qui ne fournit ni oxime ni semicarbazone, et qui n'a pas pu être identifiée avec l'aldéhyde dibenzylacétique.

b) *Action de l'acide sulfurique à froid.* — Traité par l'acide sulfurique concentré à 0°, ce glycol est polymérisé avec formation de substances résineuses dont on ne peut isoler aucun produit défini.

c) *Action de l'acide sulfurique à 20 0/0 et de l'acide oxalique desséché.* — En maintenant le glycol à l'ébullition, pendant 7 à 8 heures, soit avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, soit avec de l'acide oxalique desséché, il est possible d'isoler un produit huileux qui se prend partiellement en masse. Par un contact prolongé sur une plaque poreuse, le produit solide peut être séparé de l'huile qui le souille, huile qui est d'ailleurs peu abondante et dont nous n'avons pu déterminer la constitution. Le produit solide est cristallisé soit dans l'alcool, soit dans l'éther de pétrole. Les aiguilles ainsi obte-

nues contiennent encore des traces de glycol dont on les sépare par ébullition avec 20 à 50 fois leur poids d'eau dans laquelle le glycol est soluble à chaud. L'eau bouillante est filtrée. Le produit non soluble, cristallisé à nouveau, fond à 75°.

Cette substance est différente des isomères cétoniques ou aldéhydiques qui auraient pu se former dans la déshydratation du dibenzylglycol dissymétrique et que nous décrivons ci-dessus. D'autre part, son analyse (voir tableau ci-après) et sa cryoscopie lui assignent la formule $C^{16}H^{16}O$. Elle ne se combine ni à la semicarbazide ni à l'hydroxylamine. L'ensemble de ces caractères permettent de penser que cette substance est constituée par l'oxyde de dibenzyléthylène.

Cryoscopie. — Subst, 0g,1762. Benzène 21,1922. $\Delta T = 0,180$. $M = 230$. Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: 224.

II. Oxyde de dibenzyléthylène dissymétrique.

Essais d'isomérisation.

La préparation de cet oxyde par oxydation perbenzoïque ne paraît pas possible à cause de la difficulté d'obtention du dibenzyléthylène ; aussi ne peut-on le préparer que par déshydratation du dibenzylglycol au moyen des acides dilués à chaud, comme il a été décrit ci-dessus. Cet oxyde est constitué par des aiguilles fusibles à 75°, solubles à chaud dans l'alcool et dans le benzène, mais moins solubles dans l'éther de pétrole. Il présente, comme on le verra ci-après, une remarquable stabilité, non seulement vis-à-vis des agents hydratants qui sont généralement des acides très faiblement dilués, mais aussi vis-à-vis des catalyseurs les plus énergiques comme Cl^2Zn ou la ponce sulfurique.

1° *Action de l'eau légèrement acidulée.* — L'oxyde de dibenzylglycol a été chauffé à reflux pendant 12 heures avec vingt fois son poids d'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après ce traitement on a retrouvé intégralement l'oxyde non attaqué. Les eaux acides ont été concentrées dans le vide et n'ont laissé déposer aucune trace de produit.

2° *Action des agents isomérisants.* — Nous avons distillé l'oxyde de dibenzylglycol à sa température d'ébullition sous 760 mm., soit en présence de ponce sulfurique, soit en présence de chlorure de zinc anhydre fraîchement fondu ; quel que soit le réactif utilisé, nous avons toujours retrouvé intégralement l'oxyde non attaqué.

III. Isomères de l'oxyde de dibenzyléthylène.

Aldéhyde dibenzylacétique et diphényl-1.4-butanone-2.

Parmi les trois isomères possibles de l'oxyde de dibenzyléthylène, nous avons tenu à préparer ceux dont on pouvait prévoir théoriquement la formation par isomérisation directe de cet oxyde ou par déshydratation du dibenzylglycol à savoir : l'aldéhyde dibenzyl-

acétique et la diphénylbutanone. Nous venons d'ailleurs de montrer que cette isomérisation est pratiquement infructueuse et que, dans tous les cas, l'oxyde de dibenzyléthylène reste inaltéré. Néanmoins, il était indispensable, pour une identification éventuelle, de préparer ces deux isomères et nous avons tenu, avant d'en exposer la préparation et la description, à en réunir dans un tableau les constantes à côté de celle de l'oxyde de dibenzyléthylène.

Isomères $C^{16}H^{16}O$	Points de fusion et d'ébullition	Semicarbazones Oximes Points de fusion et dosages d'azote	Analyses Calculé pour $C^{16}H^{16}O$ C 0/0 : 85.71 H 0/0 : 7.14 Trouvé
(I) $(C^7H^7)^2C—CH^2$ .... (pont O entre C et CH^2) Oxyde de dibenzyléthylène.	F. 75°		C 0/0 85.51 H 0/0 7.19
(II) $(C^7H^7)^2C.CHO$ .... Aldéhyde dibenzylacétique	Eb_{20}=217-218°	Semic. 122-123° N 0/0 tr. 15.10 Calculé 14.94 Oxime F. 70-71° N 0/0 trouvé 6. Calculé 5.85	C 0/0 85.62 H 0/0 7.25
(III) $C^7H^7.CO.CH^2.C^7H^7$..... Diphényl-1-4-butanone-2.	F. 42-43°	Semic. 130-131° Oxime α 120-121° N 0/0 trouvé. 5.71 Calculé 5.85 Oxime β 80-85°	C 0/0 85.50 H 0/0 7.30

1° *Aldéhyde dibenzylacétique* (*II*). a) *Préparation*. — A une solution éthérée de chlorure de magnésium benzyle préparée à partir de 60 g. de Mg et 315 g. de $C^6H^5.CH^2Cl$, on ajoute 120 g. de méthoxyacétate d'éthyle. Le résidu huileux obtenu après extraction à l'éther et évaporation est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer le dibenzyle formé. Le résidu non entraîné qui est constitué par l'éther monoéthylique du dibenzylglycol est transformé en aldéhyde dibenzylacétique par chauffage à l'ébullition, pendant 12 heures, avec 300 g. d'acide formique concentré. On verse le produit de la réaction dans deux litres d'eau, on neutralise par le carbonate de sodium en poudre et on épuise à l'éther. La solution éthérée est partiellement concentrée par distillation au bain-marie et le résidu est additionné du double de son volume d'une solution de bisulfite à 35 0/0. On laisse en contact en agitant de temps en temps. La combinaison bisulfitique commence à se déposer au bout de 24 heures. Après quelques jours de contact, on essore la masse cristalline déposée (160 g.); on lave soigneusement à l'éther et on sèche à l'air. Pour régénérer l'aldéhyde dibenzylacétique de sa combinaison bisulfitique, on la chauffe avec 3 fois son poids d'une solution à 10 0/0 de CO^3Na^2. On épuise à l'éther, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on évapore au bain-marie. Le résidu est rectifié dans le vide, à deux reprises.

b) *Propriétés*. — L'aldéhyde dibenzylacétique est une huile presque incolore assez visqueuse, ayant une faible odeur de jacinthe et distillant à 217-218° sous 20 mm. Cet aldéhyde réduit à chaud la

liqueur de Fehling et la solution de NO^3Ag ammoniacal, mais il ne colore pas le réactif de Schiff. Il s'oxyde facilement à l'air ; si on expose quelques gouttes à l'air sur un verre de montre, on voit, au bout de dix minutes, apparaître des cristaux et après quelques heures le produit est totalement transformé en une masse solide, soluble dans les alcalis et dans les carbonates alcalins. Les cristaux séchés sur une plaque poreuse fondent à 86-87°. Un mélange de cet acide avec de l'acide dibenzylacétique (préparé à partir de l'acide dibenzylmalonique) fond à la même température.

c) *Dérivés de l'aldéhyde dibenzylacétique.* — *Oxime.* Préparée par chauffage de l'aldéhyde avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium, elle cristallise dans l'éther de pétrole en fines aiguilles disposées en étoiles F. 70-71°.

Semicarbazone. — La semicarbazone préparée par action de la semicarbazide sur l'aldéhyde en milieu alcoolique se dépose assez lentement. Recristallisée dans l'alcool elle forme de petites aiguilles fusibles à 122-123°.

2° *Diphénylbutanone* (*III*). — Cette cétone a été obtenue par oxydation de l'alcool secondaire correspondant préparé lui-même par action du bromure de magnésium phényléthyle sur l'aldéhyde phénylacétique.

a) *Diphényl-1.4-butanol-2.* — Dans une solution éthérée de bromure de magnésium phényléthyle préparée avec 140 g. de $C^6H^5.CH^2.CH^2Br$ et 18 g. de Mg, on laisse couler peu à peu une solution éthérée de 60 g. d'aldéhyde phénylacétique récemment distillé. Le complexe magnésien est décomposé à la façon habituelle. Le résidu huileux, isolé par épuisement à l'éther, est rectifié dans le vide. Par refroidissement, la fraction qui passe entre 190-220° (sous 11 mm.) se prend entièrement en une masse cristalline (78 g.) qu'on essore sur une plaque poreuse et qu'on fait cristalliser dans l'éther de pétrole. Il se dépose de petites aiguilles incolores fusibles à 41-42°.

b) *Diphényl-1.4-butanone-2.* — On dissout 22 g. du carbinol décrit ci-dessus dans 100 cm³ d'acide acétique ; on additionne peu à peu d'une solution de 13g,3 de CrO^3 dans 100 cm³ de CH^3COOH, puis on chauffe quelques minutes à l'ébullition. Après extraction par l'éther, le résidu est traité par un excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Après quelques jours de contact il se dépose une masse cristalline qu'on filtre et qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud. On obtient la semicarbazone sous forme de fines aiguilles incolores fusibles à 130-131° et à partir desquelles on peut régénérer la diphényl-1.4-butanone-2 fusible à 42-43° ; on en prépare l'oxime qui semble exister sous deux formes stéréoisomères dont nous n'avons pu isoler qu'une seule (F. 120-121°) (5) à l'état de pureté complète, tandis que la seconde (F. vers 80-85°) ne semble pas absolument pure.

(Laboratoire de pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris.)

(5) GOLDSCHMIDT et KREZMAR, *Mon.*, 1901, t. **22**, p. 665.

N° 151. — Capacités affinitaires et aptitudes migratrices. XXI. Sur la désamination de quelques phénylaminoalcools $C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)R$. Formation intermédiaire d'alcools vinyliques. Obtention d'acidylbenzène sans transposition; par **M. TIFFENEAU** et **Jeanne LÉVY.**

(2.9.1931.)

L'étude de la désamination des aminoalcools présente un grand intérêt théorique en ce qui concerne l'interprétation du mécanisme de la déshydratation de certains glycols et de l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants.

C'est ainsi que la désamination semipinacolique des aminoalcools $(ArAr')COH.CH^2NH^2$ étudiée d'abord par Mc Kenzie, puis par divers auteurs (1), a permis de démontrer d'une manière indiscutable le mécanisme de la transposition semipinacolique qui avait été proposée par Orékhoff et par l'un de nous (2) en ce qui concerne la déshydratation des glycols correspondants ou analogues Ar.CHOH.COH(RR') et Ar.CHOH.COHAr'R.

Il nous a semblé que l'étude de la désamination des aminoalcools Ar.CHOH.CH(NH^2)R pouvait également présenter un certain intérêt théorique, non plus au point de vue de la déshydratation des glycols correspondants ou analogues, car les structures intermédiaires de la déshydratation de ces glycols et de la désamination de ces aminoalcools sont différentes, mais, d'une façon générale, en ce qui concerne les glycols dont la déshydratation comporte la formation intermédiaire d'alcools vinyliques.

Bien qu'elle semble ne pas faire intervenir de questions de capacités affinitaires ou d'aptitudes migratrices, cette étude de la désamination des aminoalcools Ar.CHOH.CH(NH^2)R peut, croyons-nous, apporter quelques éclaircissements concernant le mécanisme de la déshydratation des glycols pour lesquels cette question est en jeu. On peut, en effet, à ce point de vue, se demander si parmi les divers mécanismes envisagés pour interpréter les réactions de déshydratation des glycols ou de désamination des aminoalcools, celui qui implique la formation intermédiaire d'un vinylique est bien établi et, d'autre part, quelles sont les conditions de structure ou de réactif pour lesquels ce mécanisme tantôt est exclusif,

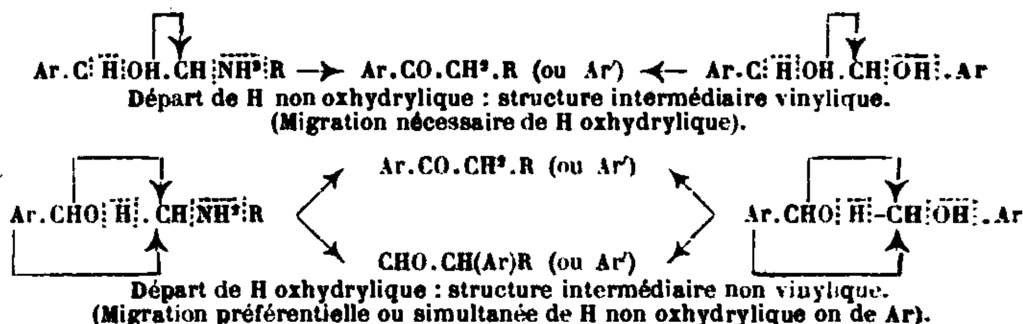
(1) Mc Kenzie et R. Roger,. *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 844. — Bettzieche, *Zeit. f. Physiol. Ch.*, 1924, t. **140**, p. 273. — Orékhoff et M. Roger, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 70; *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 145.

(2) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 422.

(3) Nous avons vu que l'étude de la déshalogénation argentique des iodhydrines correspondantes, dans lesquelles I remplace le groupement aminé de ces aminoalcools, offre le même intérêt.

(4) On conçoit que dans le cas des aminoalcools ci-dessus la structure intermédiaire après désamination Ar.CHOH.CH.R soit différente de la
|
suivante Ar.CH.CHOH.R que fournissent les glycols correspondants
|
puisque chez ceux-ci c'est toujours l'oxhydryle voisin de Ar qui s'élimine.

tantôt ne se produit pas, ou seulement dans une faible proportion. En délinitive la question revient à savoir si dans les deux réactious de déshydratation et de désamiuation envisagées par nous l'élimination d'eau dans l'une, et d'ammoniac dans l'antre, s'effectue en empruntant au groupement CHOH soit son hydrogène oxhydrylique, soit son hydrogène non oxhydrylique, comme le montrent les deux groupes schématiques suivants s'appliquant d'une part aux aminoalcools étudiés par nous dans ce mémoire, d'autre part à des glycols non absolument identiques mais dont les formes intermédiaires sont analogues.



Départ de H non oxhydrylique : structure intermédiaire vinylique.
(Migration nécessaire de H oxhydrylique).

Départ de H oxhydrylique : structure intermédiaire non vinylique.
(Migration préférentielle ou simultanée de H non oxhydrylique on de Ar).

On voit d'après ces schémas que lorsque le produit de la réaction est une cétone Ar.CO.CH^2.R (ou Ar'), ce qui est le cas dans la désamination des quatre aminoalcools étudiés par nous, deux mécanismes (5) peuvent être invoqués pour expliquer la formation de cette cétone, l'un avec structure intermédiaire vinylique, l'autre avec structure intermédiaire non vinylique. Il n'existe aucune preuve absolue permettant de décider entre ces deux mécanismes. Le seul argument qui puisse militer en faveur du mécanisme vinylique est que, dans le plus grand nombre des cas jusqu'ici connus, lorsque la forme intermédiaire non vinylique contient le système Ar-CH(O...)- C < celui-ci se transforme toujours en aldéhyde CHO-C(Ar)< par migration préférentielle et exclusive du radical Ar (6).

Nous admettrons donc que dans les désaminations des aminoalcools C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)R étudiés par nous et donnant naissance aux cétones C^6H^5.CO.CH^2.R, il y a très vraisemblablement formation intermédiaire d'alcools vinyliques C^6H^5.C(OH) : CH.R qui aussitôt formés s'isomérisent en cétones.

Il en est de même, avons-nous dit plus haut, pour certains glycols Ar.CHOH.CHOH.Ar', mais non pour tous. Le problème qui se pose pour ces glycols est donc de savoir quelles sont les conditions de structure ou de réactif qui orientent la réaction vers l'un

(5) Dans notre mémoire introductif n° II, nous avons montré qu'on peut supposer un troisième mécanisme par transposition aldéhydocétonique des aldéhydes CHO.CH(Ar)R, formés dans un premier stade ; mais on sait que cette curieuse réaction transpositrice exige des conditions spéciales (température élevée ou SO^4H^2 concentré) qu'on ne rencontre pas dans la désamination des aminoalcools.

(6) C'est à cette migration préférentielle que l'un de nous a donné le nom de migration phénylique ; on pourrait l'appeler également migration arylique. Nous avons vu dans notre mémoire introductif n° IV que les aptitudes migratrices des aryles l'emportent toujours sur celles de H et des radicaux alcoyles.

ou l'autre type de déshydratation (vinylique ou non vinylique), ou. pour être plus précis, quelles sont les conditions qui rendent l'hydrogène oxhydrylique du groupe CHOH plus instable que l'hydrogène non oxhydrylique.

L'étude comparative de la désamination des amiuoalcools et de la déshydratation des glycols correspondants ne semble pas pouvoir fournir jusqu'à présent de renseignements décisifs à ce point de vue. Sans doute cette étude présente le grand intérêt de nous montrer que dans la désamination des aminoalcools C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)R il n'y a formation ni de glycols ni d'oxydes d'éthylène, puisque ceux-ci conduisent aux cétones C^6H^5.CH^2.CO.R et non aux cétones C^6H^5.CO.CH^2.R; mais c'est là un problème déjà étudié (7) et qui laisse entière la question du mécanisme réel, lequel peut, comme nous l'avons dit, comporter une structure intermédiaire vinylique avec migration nécessaire de H, ou non vinylique avec migration préférentielle de H ou de Ar.

Sans doute cette formation d'une structure intermédiaire, vinylique ou non, exige avant tout la présence d'un groupe secondaire CHOH, qui précisément existe dans nos aminoalcols, et dont la stabilité dans les glycols trisubstitués X.CHOH.COH(X'X'') dépend des capacités affinitaires des radicaux substituants. Mais cette condition une fois remplie, la formation d'un vinylique ne dépendra plus que de la stabilité relative des deux hydrogènes de ce groupe CHOH.

Quels sont donc les facteurs qui influencent cette stabilité? L'étude de la désamination des aminoalcols Ar.CHOH.CH(NH^2)R ne saurait nous apporter à cet égard que des renseignements incomplets et n'offrant même qu'une sécurité relative puisque la formation intermédiaire de vinylique quoique probable n'est pas absolument démontrée.

Néanmoins, comme il y a de fortes probabilités en sa faveur, on peut admettre que cette formation de vinylique tient à la structure des aminoalcools. En effet, cette formation de vinylique s'isomérisant en cétone Ar.CO.CH^2.R est constante dans les quatre cas étudiés, bien que dans ces cas R soit représenté par des radicaux qui parmi les radicaux acycliques sont ceux ayant la plus forte capacité affinitaire comme le méthyle, ou la plus faible comme l'éthyle. Le cas de la diphéuyléthanolamine symétrique étudiée par Read et Steele (8) en fournit un autre exemple typique ; l'acide azoteux transforme cet aminoalcool en désoxybenzoïne et en hydrobenzoïnes sans donner naissance à l'aldéhyde diphénylacétique qui est cependant le produit de déshydratation de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne; la formation de désoxybenzoïne montre que dans la diphényléthanolamine, l'hydrogène non oxhydrylique du groupe CHOH est plus instable que l'autre.

Nous verrons à propos des glycols que la structure de ces composés peut également intervenir pour modifier la stabilité des fonctions CHOH et contribuer, en même temps que le réactif, à provoquer une déshydratation vinylique ou non.

(7) Cette question a déjà été envisagée dans une note antérieure. (M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 969.

(8) Read et Steele, 1927, t. **131**, p. 910.

Dans la partie expérimentale ci-après nous décrirons d'abord la préparation des aminoalcools étudiés par nous, puis leur désamination et l'identification du produit isolé dans cette réaction.

1° *Préparation des aminoalcools.* — Tous les aminoalcools préparés par nous et dont nous donnons dans le tableau inséré plus loin les constantes physiques, ont été obtenus par réduction des oximes résultant de l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétate de sodium sur les divers cétols de formule générale C^6H^5.CHOH.CO.R (8).

Cette réduction peut être effectuée soit par le sodium et l'alcool absolu, soit par l'amalgame de sodium en milieu acide, soit enfin par hydrogénation catalytique en présence de nickel réduit en milieu liquide.

a) *Réduction par le sodium et l'alcool absolu.* — L'oxime du cétol est dissoute dans 15 à 20 fois son poids d'alcool absolu contenu dans un ballon Pyrex surmonté d'un long réfrigérant ; on ajoute en un seul morceau la quantité de sodium nécessaire pour dégager 8 fois la quantité d'hydrogène théorique. Quand tout le sodium a entièrement réagi on verse la solution alcoolique dans l'eau et on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On épuise à l'éther pour enlever l'alcool et les produits neutres qui ont pu se former dans la réaction. Les eaux acides sont alcalinisées avec l'ammoniaque et épuisées à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. Le résidu est constitué par l'aminoalcool cherché ; celui-ci est assez difficilement distillable, même sous un bon vide, car il se carbonate très rapidement au contact de l'air.

b) *Réduction par l'amalgame de sodium.* — L'oxime est dissoute dans une à deux fois son poids d'alcool à 95°. On ajoute peu à peu une quantité d'amalgame suffisante pour dégager de 10 à 15 fois la quantité d'hydrogène théoriquement nécessaire, puis, peu à peu, de l'acide acétique et de l'alcool à 95° pour dissoudre l'acétate de sodium formé. Quand tout l'amalgame a été ajouté on isole l'aminoalcool formé en opérant comme précédemment.

c) *Réduction par l'hydrogène gazeux en présence de nickel réduit.* — On dissout l'oxime dans 20 cm^3 d'alcool absolu et on l'introduit dans un vase d'Erlenmeyer rempli d'hydrogène et contenant du nickel qu'on a réduit entre 300 et 350° suivant les conditions qui nous ont été indiquées par G. Mignonac ; on ajoute 1/2 cm^3 d'ammoniaque ; le récipient d'Erlenmeyer est mis en communication par un tube latéral avec une jauge à hydrogène et est agité continuellement. On suit sur la jauge l'absorption d'hydrogène, ce qui permet d'interrompre l'agitation dès que la quantité nécessaire a été fixée. La séparation de l'aminoalcool formé se fait dans des conditions identiques à celles qui ont été indiquées précédemment.

Les chlorhydrates des aminoalcools ainsi préparés sont obtenus soit en dissolvant la base dans l'éther anhydre et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec, soit en dissolvant la base dans de l'alcool chlorhydrique et en précipitant le chlorhy-

(8) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1247.

drate par addition d'éther anhydre. Dans les deux cas le produit obtenu est essoré et cristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre. Nous donnons dans le tableau ci-joint les constantes des chlorhydrates.

	Pts de fusion et d'ébullition	Dosages de N — Trouvé N 0/0	Dosages de N — Calculé N 0/0
(I)–$C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)C^2H^5$ Phényl-1-amino-2-butanol-1.	Eb_{13} = 120-130°	»	»
Chlorhydrate	F. 225-226°	6.66	6.94
Chloroaurate	F. 157°		
(II)–$C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)C^3H^7$ Phényl-1-amino-2-pentanol-1.	»	»	»
Chlorhydrate	F. 170°	6.1	5.49
(III)–$C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)C^3H^7$ iso Phényl-1-méthyl-3-amino-2-butanol-1.	»	»	»
Chlorhydrate	F. 159-160°	6.07	6.49
(IV)–$C^6H^5.CHOH.CH(NH^2)C^4H^9$ Phényl-1-amino-2-hexanol-1.	»	»	»
Chlorhydrate	F. 140-141	5.7	6.09

2° *Désamination.* — La désamination de ces quatre aminoalcools est effectuée comme suit : quelques grammes d'aminoalcool sont dissous dans deux fois leur poids d'acide acétique. On ajoute peu à peu en refroidissant un poids équivalent de nitrite de sodium dissous dans 2 à 3 fois son poids d'eau. Des vapeurs nitreuses apparaissent. On laisse quelques heures en contact, puis on épuise à l'éther. Les éthers sont neutralisés par la soude diluée. On entraîne à la vapeur d'eau. La partie entraînée est épuisée à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. Le résidu est traité par une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone formée est identifiée au produit préparé synthétiquement. On trouvera ci-après les résultats obtenus avec les divers aminoalcools que nous avons désaminés.

1° *Désamination du phényl-1-amino-2-butanol-1* (I). — La désamination de cette substance a fourni le benzoylpropane $C^6H^5.CO.C^3H^7$ dont la semicarbazone est fusible à 184-185° (9).

2° *Désamination du phényl-1-amino-2-pentanol-1* (II). — La désamination de cet aminoalcool a fourni le benzoylbutane dont la semicarbazone est fusible à 166° (10).

3° *Désamination du phényl-1-méthyl-3-amino-2-butanol-1* (III). — La désamination de cet aminoalcool a fourni une substance, l'isovalérophénone, dont la semicarbazone fusible à 210° a été identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone du benzoylisobutane obtenue par action de chlorure d'isovaléryle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (11).

4° *Désamination du phényl-1-amino-2-hexanol-1* (IV). — La désamination de cette substance a permis d'isoler le benzoylpentane dont la semicarbazone fond à 132° (12).

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

(9) Sorge, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 1074.
(10) Layraud, *Bull. Soc. chim.* 1906 (3), **t. 35**, p. 227.
(11) Claus, *J. prakt. Chem.*, 1847 (2), t. **46**, p. 489.
(12) Schroeter, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, 1603.

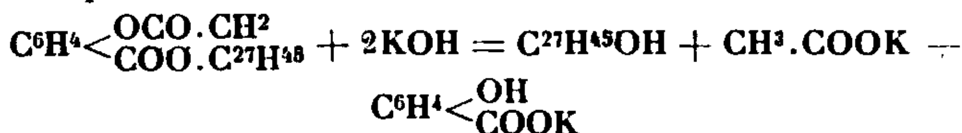
N° 152. — Quelques nouveaux éthers du cholestérol (15e mémoire); par É. MONTIGNIE.

(24.7.1931.)

Acétylsalicylate de cholestérol.

Si nous chauffons une molécule d'acide acétylsalicylique et une molécule de cholestérol à 150° pendant 2 heures, nous obtenons, aprés reprise de la masse par l'alcool bouillant, un composé cristallisé fusible à 105°, donnant la réaction de Libermann, fixant le brome en solution acétique en fournissant un bromure fusible à 108°.

Ce composé traité par la potasse alcoolique redonne le cholestérol d'après la réaction :



$$C^6H^4<^{OCO.CH^3}_{COO.C^{27}H^{45}} + 2KOH = C^{27}H^{45}OH + CH^3.COOK + C^6H^4<^{OH}_{COOK}$$

Matière : 0,3664; cholestérol obtenu : 0,327. Calculé pour l'acétylsalicylate : cholestérol : 0,258.

L'acétylsalicylate de cholestérol est donc souillé d'un peu de cholestérol non transformé.

Créosotinate de cholestérol.

L'homologue supérieur de l'acide acétylsalicylique, l'acide créosotinique donne une réaction toute différente.

Si nous chauffons à 180° pendant 1/2 heure une molécule d'acide et une molécule de cholestérol et que nous reprenons ensuite par l'alcool à 95° bouillant nous obtenons un composé insoluble fusible à 158-159°. La solution alcoolique laisse déposer un mélange de cholestérol avec l'un de ses isomères.

La réaction de Libermann effectuée sur ce dernier composé est nettement positive. L'action du brome fournit un dibromure fusible à 112° et celle de l'anhydride acétique, un acétate fus. à 102°.

D'autre part, si on le traite par la potasse alcoolique, il ne se produit pas de saponification et on recueille du cholestérol, caractérisé par son point de fusion et ses réactions habituelles.

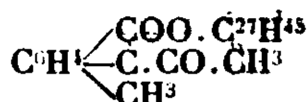
Matière : 0,4546; cholestérol obtenu : 0,410.

Le composé très peu soluble dans l'alcool que nous avons recueilli cristallise très bien dans l'acide acétique concentré.

Il donne un bromure fusible à 118-119°. Il ne fournit pas d'acétate par la réaction à l'anhydride acétique.

La saponification conduit au cholestérol et à l'acide créosotinique qui se sépare du liquide alcalin auquel on ajoute un acide minéral. Matière : 0,4503; cholestérol obtenu : 0,315. Calculé pour le créosotinate de cholestérol $C^{37}H^{55}O^4$: cholestérol : 0.309.

C'est donc bien le créosotinate de cholestérol de formule :



$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COO.C^{27}H^{45}\\ C.CO.CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right.$$

Ce corps, faiblement soluble dans l'alcool à 95° bouillant, est facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène.

Camphocarbonate de cholestérol.

En maintenant à 130° pendant 1/4 d'heure un mélange équimoléculaire d'acide camphocarbonique et de cholestérol on obtient un peu de camphre qui se sublime sur les parois du tube (du fait de la décomposition par la chaleur d'une petite quantité d'acide camphocarbonique) et il reste un composé blanc que l'on reprend par l'alcool absolu bouillant. On obtient un résidu insoluble et une solution laissant déposer des fins cristaux fusibles à 139-140°.

Comme dans le cas précédent, nous obtenons ici du cholestérol mêlé à l'un de ses isomères car le composé traité par la potasse alcoolique ne subit pas de modification. Matière : 0,336; cholestérol récupéré : 0,3148.

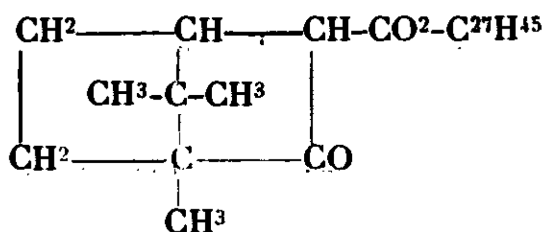
La phénylhydrazine et l'hydroxylamine ne produisent aucune réaction. Par contre, l'acétylation fournit un acétate fusible à 110°.

Le résidu insoluble dans l'alcool fond à 178-179°. Il donne une réaction de Libermann beaucoup moins rapide que pour le précédent.

Le composé possédant une fonction cétone donne une phénylhydrazone bien cristallisée fusible à 184° et une oxime fusible à 160°.

Par saponification, nous avons obtenu. Matière : 0,3532 ; cholestérol : 0,2652. Calculé pour le camphocarbonate $C^{38}H^{6}O^{3}$: cholestérol : 0,241.

On a donc bien affaire au camphocarbonate de cholestérol de formule :



Ce composé très faiblement soluble dans l'alcool à 95° bouillant est facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène.

N° 153. — Sur l'oxydation chromique des alcools cycliques secondaires ;

par MM. G. VAVON et C. ZAREMBA.

(30.7.1931.)

Dans un précédent mémoire, l'un de nous a étudié, en collaboration avec M. Barbier, la déshydratation des alcools secondaires cycliques cis et trans sous l'influence de l'acide sulfurique, et montré que l'alcool cis (OH par rapport au radical) se déshydrate plus facilement que son isomère trans.

Dans le présent mémoire, nous donnons les résultats d'une étude

faite sur les mêmes alcools au point de vue de la facilité d'oxydation par l'acide chromique en milieu hydroacétique (1).

Les travaux sur l'oxydation des alcools, en particulier ceux de Lejeune et ceux de Tronoff (2 et 3), montrent que la vitesse de réaction dépend essentiellement des conditions expérimentales et de la nature de l'oxydant; par suite, on ne peut donner un classement des alcools d'après leur facilité d'oxydation, valable pour les différents cas.

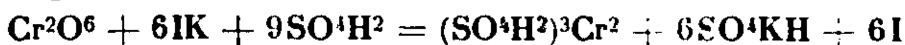
Ceci se voit sur le tableau suivant, où sont résumés les résultats obtenus par Tronoff et ses collaborateurs, en oxydant les alcools par le brome, l'acide chromique, l'acide nitrique. Les vitesses sont rapportées à celle de l'alcool méthylique prise comme unité.

	Br^2	Cr^2O^6	NO^3H à 39 0/0	NO^3H à 68 0/0
CH^3OH	1	1	1	1
CH^3-CH^2OH	9	3,1		150
CH^3-CH^2-CH^2OH	12	7,9	25	25
$\frac{CH^3}{CH^3}>CH$-CH^2OH	22	6,35		$\geqslant$ 1,5
CH^3-CHOH-CH^3	116	3,4	200	
C^6H^{11}-OH		$\geqslant$ 5,9	$\geqslant$ 400	

L'alcool isopropylique qui, par le brome, s'oxyde dix fois, et par NO^3H huit fois plus vite que l'alcool propylique, s'oxyde au contraire deux fois plus lentement quand on emploie l'acide chromique.

Les résultats obtenus avec un oxydant ne sont donc valables que pour cet oxydant et les conditions expérimentales employées. Nos expériences ont été faites avec l'acide chromique en solution dans l'acide acétique aqueux.

Pour suivre la réaction, on titre l'acide chromique non consommé par l'iodure de potassium et l'acide sulfurique. L'iode libéré suivant l'équation ;



$$Cr^2O^6 + 6IK + 9SO^4H^2 = (SO^4H^2)^3Cr^2 + 6SO^4KH + 6I$$

est titré par l'hyposulfite.

Ce dosage dû à Zulkowsky a été employé et étudié par différents auteurs (5) dont les conclusions sont parfois divergentes quant à l'ordre de la réaction, ou la précision du dosage. Tous sont d'accord toutefois, pour estimer nécessaire un fort excès de IK et d'acide

(1) Ces résultats ont déjà été communiqués en partie à la Société de Chimie. Séance du 18 janvier 1930 de la Section de Nancy. Voir également la thèse de M. Zaremba « Oxydation des alcools secondaires cycliques et isomérie cis-trans ». Nancy, avril, 1931.

(2) Lejeune, *J. chim. Phys.*, 1927 t. **24**, p. 391.

(3) Tronoff, *J. chim. Phys. Russe*, 1927, t. **59**, p. 1149-1157-1173.

(4) Bulkowsky, *J. prak. Chem.*, 1868, t. **103**, p. 351.

(5) Seubert *Zeit., angew. Ch.*, 1900, p. 1147; *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **50**, p. 53; *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **54**, p. 376. — Golblum et Mlle Lévy, *J. chim. Phys.*, t. **10**, p. 310. — Orlow, *J. chim. Phys. Russe*, t. **45**, p. 706. — Otto Meindl, *Zeit. anal. Ch.*, 1920, t. **58**, p. 529. — Kolthoff, *Zeit. anal. Ch.*, 1921, t. **59**, p. 401. — Warren et C. Vosburg, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2120.

minéral. En employant deux fois la quantité théorique d'iodure, et dix fois celle de SO^4H^2, nous avons obtenu une précision suffisante pour le but poursuivi.

Ordre de la réaction.

L'oxydation d'un alcool secondaire par l'acide chromique conduit à la cétone d'après l'équation :



$$Cr^2O^6 + 3R\text{-}CHOH\text{-}R' \rightarrow Cr^2O^3 + 3R\text{-}CO\text{-}R' + 3H^2O$$

Cette équation semble indiquer une réaction du 4ᵉ ordre. En réalité, si l'on opère sur des solutions équivalentes en acide chromique et en alcool, et si ces solutions sont suffisamment diluées ($n/200$), *la réaction est sensiblement du 2ᵉ ordre.*

Voici les résultats obtenus sur les deux *o*-méthylcyclohexanols cis et trans à 25° dans l'acide acétique à 75 0/0, les concentrations initiales étant de $n/200$ pour l'alcool et $\frac{Cr^2O^6}{3\times200}$ pour l'oxydant, K étant calculé par la formule des réactions bimoléculaires (temps en minutes).

Cis				Trans			
Temps	Hypos.	0/0	K	Temps	Hypos.	0/0	K
0	9,95	0		0	10	0	
25	8,8	11,5	1,05	105	8,7	13	0,28
55	7,7	22,5	1,07	180	7,9	21	0,29
115	6,2	37,5	1,05	260	7,3	27	0,28
150	5,55	44	1,06	420	6,2	38	0,29
225	4,45	55	1,09	590	5,3	47	0,30
400	2,9	71	[1,22]	1510	2,65	73,5	[0,37]

La constante augmente notablement en lin de réaction; ceci est dû, au moins en partie, à l'oxydation de la cétone formée, comme on peut s'en assurer par une expérience directe portant sur la cétone seule. Le tableau ci-dessous donne les résultats comparés de l'oxydation du menthol et de la menthone, à 39°, dans l'acide acétique aqueux, et à la concentration $n/200$, l'oxydant étant à la concentration $\frac{Cr^2O^6}{3\times200}$ (le 0/0 indique la quantité de Cr^2O^6 consommée) :

Acide acétique à 50 0/0				Acide acétique à 75 0/0			
Menthol		Menthone		Menthol		Menthone	
Temps	0/0	Temps	0/0	Temps	0/0	Temps	0/0
0	0	0	0	0	0	0	0
275	21,5	1545	9,5	20	14,5	165	9,5
555	35,5	4850	27	40	25	380	17
1325	60,5	7340	36	75	38	560	23
1930	73	11560	50,5	105	48	1305	37
				135	55,5	1905	48
				205	67,5	3330	63
				320	79		

La menthone réduit ainsi l'acide chromique environ 12 à 15 fois plus lentement que ne le fait le menthol. L'o-cyclohexylcyclohexanone et l'alcool trans correspondant donnent un rapport du même ordre.

Quand les concentrations initiales augmentent, la réaction prend une autre allure, comme le montrent les nombres suivants, obtenus sur le cyclohexanol aux concentrations *n*/200 et *n*/20; dans l'acide acétique à 50 0/0, à la température de 39°. La constante K calculée pour une réaction bimoléculaire décroît du début à la fin dans le cas de la concentration *n*/20.

n/20			*n*/200		
Temps	Hypos.	K	Temps	Hypos.	K
0	9,9		0	10	
25	8,4	0,146	405	8,4	0,094
50	7,6	0,123	660	7,6	0,097
80	7,15	0,097	1360	6,0	0,098
120	6,35	0,093	2020	4,8	0,107
400	4,05	0,073	2825	3,8	0,114
660	3,05	0,068			

Une réaction du 2e ordre a déjà été observée par Lejeune dans l'oxydation de l'alcool isopropylique par l'acide chromiqne ou le permanganate en solution acide, par Koltboff et par Seubert, dans l'action de l'acide chromique sur l'acide iodhydrique.

L'oxydation de l'alcool se fait sans doute par une série de réactions successives, dont la plus lente est bimoléculaire; il est facile d'imaginer *a priori* différentes interprétations faisant apparaître cette réaction lente; celle-ci peut être la formation d'un complexe bimoléculaire acide-alcool, ou l'oxydation de l'alcool par l'acide chromique qui céderait un seul O par molécule, le résidu se transformant par réactions rapides en Cr^2O^3 et Cr^2O^6, ou bien l'on pourrait faire appel à un peracide ou peroxyde intermédiaire à formation rapide; dont la concentration serait proportionnelle à celle de l'acide chromique.

Nos expériences n'apportent pas de données suffisantes pour étayer une interprétation de la réaction. Toutefois la proportion d'eau dans l'acide acétique joue un rôle considérable quant à la vitesse d'oxydation, puisque, comme on le verra plus loin, celle-ci est *1.000 fois plus grande* dans l'acide acétique pur que dans l'acide aqueux à 50 0/0.

Une interprétation du mécanisme ne saurait ignorer une telle influence du solvant.

Influence de la concentration de l'acide acétique aqueux.

La vitesse croît rapidement quand augmente le titre de l'acide acétique : c'est ainsi que les temps nécessaires pour oxyder 50 0/0 du cyclohexanol (*n*/200 et à 25°) sont respectivement de 7.000, 950, 52, et 6 minutes dans l'acide acétique à 50, 75, 90 et 100 0/0. Avec le menthol, dans les mêmes conditions, on trouve 4.000, 550 et 32 minutes pour l'acide acétique à 50, 75 et 90 0/0.

La constante de vitesse des 27 alcools étudiés est, à 39°, de 7 à 13 fois plus grande dans l'acide acétique à 75 0/0 que dans l'acide à 50 0/0.

La vitesse d'oxydation des cétenes varie dans le même sens, mais à un degré moindre : ainsi, à 39°, la menthone s'oxyde avec des vitesses qui sont comme 1,6 et 50 dans l'acide à 50, 75 et 100 0/0.

La grande sensibilité de la vitesse à la concentration de l'acide acétique permet de choisir dans chaque cas une concentration convenable pour permettre les mesures. Nous avons employé, pour tous les alcools étudiés, l'acide à 50 0/0 et à 75 0/0.

Influence de la structure de l'alcool.

Le tableau ci-dessous donne les constantes de vitesses obtenues pour les différents alcools étudiés, la concentration étant de 1 molécule d'alcool et de $\frac{Cr^2O^6}{3}$ pour 200 litres.

		K 25°	K 39°	
		Ac. à 75 0/0	Ac. à 50 0/0	Ac. à 75 0/0
Cyclohexanol			0.097	
o-Méthylcyclohexanol	Trans.	0,29	0,093	0,87
	Cis	1,06	0,300	2,66
o-Ethylcyclohexanol	Trans.	0,46	0,14	1,37
	Cis	1,73	0,49	4,19
o-Propylcyclohexanol	Trans.	0,41	0,14	1,25
	Cis	1,53	0,47	4,48
o-Isopropylcyclohexanol	Trans.	0,62	0,19	1,78
	Cis	2,55	0,81	6,8
p-Isopropylcyclohexanol	Trans.	0,22	0,065	0,67
	Cis	0,53	0,167	1,55
o-Butylcyclohexanol	Trans.	0,55	0,175	1,48
	Cis	1,67	0,51	4,14
p-Pseudobutylcyclohexanol	Trans.	0,23	0,071	0,72
	Cis	0,64	0,213	1,78
o-Cyclohexylcyclohexanol	Trans.	0,93	0,26	2,05
	Cis	3,25	0,98	6,9
o.o-Dipropylcyclohexanol	Trans.	0,25	0,077	0,90
	Cis	0,70	0,210	2,17
α-Propylcyclopentanol	Trans.	0,81	0,226	»
	Cis	0,85	0,254	»
α-Isopropylcyclopentanol	Trans.	1,10	0,31	3,1
	Cis	0,69	0,21	2,0
α-Cyclopentylcyclopentanol	Trans.	1,20	0,36	2,0
	Cis	0,83	0,23	2,0
Menthol		»	0,20	1,67
Néomenthol		»	1,09	9,40
Bornéol		6,2	1,53	»
Isobornéol		11,8	3,28	»

Ce tableau ne permet pas de tirer de conclusions sur le rôle de la structure de l'alcool sous forme de règles rigoureuses applicables à tous les cas étudiés. Toutefois, lorsque la densité en carbone augmente au voisinage de OH, la facilité d'oxydation augmente le plus souvent : les *o*-méthylcyclohexanols agissent moins vite que leurs homologues supérieurs, éthyl-, propyl-, butyl-cyclohexanols entre lesquels il y a peu de différence (la comparaison étant faite à l'intérieur d'une même série cis ou trans); les *o*-isopropylcyclohexanols agissent plus vite que les *o*-propyl ou que les *p*-propylcyclohexanols correspondants : enfin, le dérivé cis, 2 fois sur 13, s'oxyde plus facilement que le trans.

L'oxydation chromique donne ainsi des résultats analogues à ceux de la déshydratation par l'acide sulfurique. Tandis que dans l'éthérification des cyclanols ou la saponification de leurs éthers-sels, l'empêchement stérique joue un rôle de premier plan, dans la déshydratation ou l'oxydation, ce facteur ne paraît jouer aucun rôle.

Peut-être faut-il rapprocher ce résultat du fait que les cyclanols cis, sous forme de dérivés sodés, se transforment, au moins en grande partie, en dérivés trans sous l'influence de la chaleur. La forme cis apparaît ainsi comme la forme la plus riche en énergie et comme les deux isomères conduisent à la même cétone, la quantité de chaleur dégagée à l'oxydation est plus grande pour le cis que pour le trans.

Dibutylcarbinol et dipseudobutylcarbinol.

Afin de vérifier si cette conclusion sur le facteur stérique est générale et se retrouve en dehors des isomères cis-trans, nous avons comparé deux alcools de série grasse, les dibutyl et dipseudobutylcarbinols qui, d'après leurs formules (I) et (II), l'une linéaire, l'autre fortement ramifiée :





donnent lieu à un empêchement stérique très différent, et par suite doivent présenter des vitesses très différentes pour les réactions où ce facteur joue un rôle de premier plan.

Nous avons préparé ces deux alcools par hydrogénation des cétones correspondantes. L'hydrogénation par le noir de platine est très facile dans le cas de la dibutylcétone, par contre, celle de la dipseudobutylcétone est difficile, l'hydrogénation catalytique étant, comme l'a montré l'un de nous avec différents collaborateurs (6), sensible à l'empêchement stérique.

Pour préciser ce point, dans le cas présent, nous avons fait trois hydrogénations en milieu acétique, dans des conditions aussi identiques que possible, avec, à chaque fois, 1 gramme de platine pré-

(6) Vavon et Ivanoff, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 989. — Vavon et Couderc, *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, 1927, t. **36**, p. 25.

levé sur un même échantillon; ces hydrogénations ont porté sur 1gr,5 de dibutylcétone, 1gr,5 de dipseudobutylcétone, et 1gr,5 d'un mélange à parties égales des deux cétones.

Voici les résultats obtenus (temps en minutes) :

Dibutyl cétone		Dipseudobutylcétone		Mélange	
Temps	Volume fixé	Temps	Volume fixé	Temps	Volume fixé
1	15 cm³	9	10 cm³	1	10 cm³
2	80	50	40	2	50
3	140	250	90	3	80
4	180	455	125	4	100
5	220	570	140	5	115
6	230	700	160	15	120
7	235			90	135
				280	170
				600	200

La troisième expérience qui élimine l'influence éventuelle d'un poison du catalyseur contenu dans la dipseudobutylcétone démontre, sans doute possible, que la dipseudobytylcétone s'hydrogène bien plus lentement que son isomère à chaîne droite.

La préparation du dipseudobutylcarbinol a été réalisée par hydrogénation de la cétone au sodium.

Les deux alcools ont été purifiés par l'intermédiaire de leurs phtalates acides qui fondent à 45° pour le dibutylcarbinol, et à 139° pour le dipseudobutylcarbinol.

Les deux alcools distillent respectivament à 193° et 165°, ce dernier fond à 51°; ce sont là les constantes données pour ces corps.

Nous avons vérifié que le dipseudobutylcarbinol avait bien des vitesses d'éthérification beaucoup plus faibles que celle de son isomère, et qu'il en était de même pour la saponification des phtalates.

L'éthérification par l'acide acétique à 140° (2 molécules d'acide pour une d'alcool) et par l'anhydride acétique à 100° (mélange équimoléculaire dissous dans 15 fois son volume de benzène) a donné les résultats suivants (temps en minutes) :

Acide acétique				Anhydride acétique			
Dibutyl carbinol		Dipseudobutylcarbinol		Dibutylcarbinol		Dipseudobutylcarbinol	
Temps	0/0 éthér.	Temps	0/0	Temps	0/0	Temps	0/0
25	8	2160	14	15	6	1410	14,2
85	22,5	3780	20,5	65	21,5	4875	36
250	45	5640	26	135	36	12990	61
550	63			270	52		
				540	69		

Pour éthérifier 20 0/0 de chaque alcool, il faut, avec l'acide acétique, 75 et 3.700 minutes, avec l'anhydride, 60 et 2.300 minutes. c'est-à-dire que le pseudobutylcarbinol s'éthérifie environ 50 et 40 fois plus lentement que son isomère.

Les deux phtalates acides saponifiés par la soude à la concentration $n/10$ ont donné comme constantes de vitesses (temps en

heures) dans l'alcool à 75 0/0 et à 69°, 3,36 et 0,024, et dans l'eau à 114° 0,30 et 0,00077. *Le phtalate de dipseudobutylcarbinol se saponifie ainsi 140 fois plus lentement que son isomère dans l'alcool aqueux et 400 fois dans l'eau.*

L'empêchement stérique apporté par les deux radicaux pseudobutyle est donc considérable tant dans l'éthérification que dans la saponification.

Or l'oxydation chromique a donné dans les mêmes conditions que celles du tableau de constantes indiqué précédemment les constantes suivantes :

			Dibutylcarbinol	Dipseudobutylcarbinol
Acide acétique à	75 0/0	T = 25°......	0,60	1
—	50	T = 39	0,18	0,23
—	75	T = 39	1,68	3,07

L'oxydation du dipseudobutylcarbinol est un peu plus rapide que celle de son isomère; ici comme dans le cas des cyclanols, l'empêchement stérique ne semble jouer aucun rôle.

La déshydratation des deux alcools conduit à des résultats du même ordre.

Résumé.

L'étude de l'oxydation des alcools secondaires par l'acide chromique a conduit aux résultats suivants :

1° En solution diluée $n/200$, la réaction est sensiblement du second ordre. La constante K augmente en fin de réaction, par suite de l'oxydation de la cétone formée. En solution plus concentrée K (bimol.) diminue du début à la fin de la réaction.

2° La vitesse augmente beaucoup quand augmente le titre de l'acide acétique : elle est mille fois plus rapide dans l'acide pur que dans l'acide à 50 0/0 d'eau.

3° Dans les cyclanols substitués, le cis, pour 11 couples sur 13, s'oxyde plus vite que le trans.

4° Le dipseudobutylcarbinol s'oxyde un peu plus vite que le dibutylcarbinol, alors qu'il s'éthérifie 40 à 50 fois plus lentement. et que son phtalate se saponifie 140 à 400 fois plus lentement que celui du dibutylcarbinol.

5° Les résultats sur les cyclanols *o*-substitués cis et trans et sur les deux butylcarbinols montrent que l'oxydation chromique des alcools secondaires n'est pas sensible à l'empêchement stérique.

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 154. — Isomérisation des aldéhydes en cétones;

par Mme RAMART-LUCAS et M. Jean-Pierre GUERLAIN.

(1.9.1931.)

A la suite d'une étude sur les relations entre la stabilité comparée des isomères selon leurs spectres d'absorption, l'un de nous (1) a

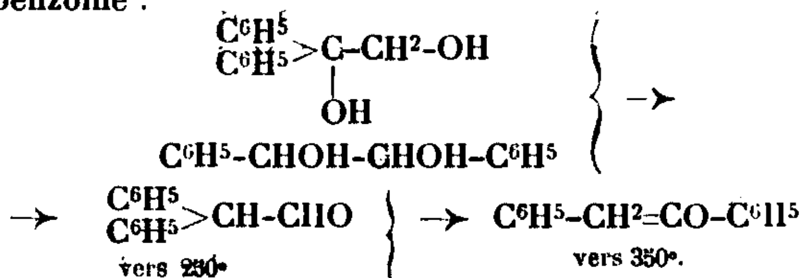
(1) Mme Ramart, *C.R.*, 1928, t. 186, p. 1302.

montré que la connaissance de l'absorption dans l'ultraviolet permet de prévoir, dans certains cas, les transformations intramoléculaires lorsque celles-ci sont provoquées par la chaleur.

Parmi les transformations ainsi prévues et ensuite observées, on peut citer celles qui ont permis d'obtenir à volonté, soit un aldéhyde, soit une cétone par déshydratation de certains glycols. Ces résultats étaient d'autant plus intéressants que, jusqu'alors, seule la formation de l'aldéhyde par déshydratation de ces mêmes glycols sous l'influence de la chaleur, avait été observée. Il a été également possible d'obtenir à volonté, à partir d'un même alcool l'un ou l'autre des carbures isomères susceptibles de se former (2).

D'autre part, un ensemble d'observations avaient conduit à l'énoncé suivant : si un composé A progressivement chauffé donne, par transposition intramolécnlaire les corps B, C, D,... ces corps apparaissent dans un ordre tel que la branche ascendante de leur courbe d'absorption dans l'ultraviolet se déplace vers le visible (à condition qu'il n'y ait pas de dissociation entraînant l'élimination de radicaux carbonés et que les corps B, C, D,... puissent se transformer l'un dans l'autre) (3).

C'est ainsi, par exemple, que le diphényl-1.1-éthanediol-1.2 et le diphényl-1.2-éthanediol-1.2 chauffés l'un et l'autre vers 250° donnent le diphénylacétaldéhyde et vers 350° donnent tous deux la désoxybenzoïne :



Là courbe d'absorption de ces composés se déplace vers le visible dans l'ordre suivant : aldéhyde, cétone.

Ceci permettait donc de supposer que la transformation de ces glycols se faisait suivant le processus :



la forme aldéhyde étant le terme intermédiaire lors de la transformation des glycols en cétones. Dès lors, la transformation des aldéhydes en cétones par la chaleur pouvait être prévue.

C'est ce que l'expérience a permis de vérifier : les diarylacétaldéhydes peuvent, par chauffage, être transformés intégralement en cétones (4).

Il est à remarquer que la transformation directe glycol → cétone

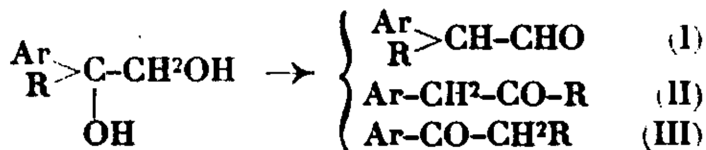
(2) Mme RAMART et M. ANAGNOSTOPOULOS, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1626; Mme RAMART et Mlle AMAGAT, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 630.

(3) Mme RAMART et M. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. **45**, p. 479.

(4) Mme RAMART et M. SALMON-LEGAGNEUR, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1301; *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), t. **45**, p. 18.

s'effectue à une température plus basse que la transformation aldéhyde → cétone. On pourrait supposer que lors du passage aldéhyde → cétone il faut tout d'abord amener la molécule d'aldéhyde sous forme active qui permet la formation de la molécule intermédiaire peu stable commune à l'aldéhyde et à la cétone (5). Cette activation peut se faire par chauffage directe si l'on part de l'aldéhyde, mais elle peut se faire aussi à la faveur de la perte d'énergie interne du glycol subissant la déshydratation. On conçoit que dans ce cas, une induction moléculaire favorise la transformation aldéhyde → cétone lors de la transformation glycol → aldéhyde → cétone.

Alors que les glycols précédents (diaryléthanediols) ne peuvent former par déshydratation que deux isomères, un aldéhyde et une cétone, les arylalcoyléthancdiols peuvent donner trois substances isomères : un aldéhyde et deux cétones :



L'étude de l'absorption des termes les plus simples d'une telle série ($Ar=C^6H^5$; $R=CH^3$) a montré que la branche ascendante de la courbe d'absorption de ces composés en solution alcoolique se deplace vers le visible dans l'ordre suivant : glycol, aldéhyde, cétone (II), cétone (III), les courbes de ces deux dernières cétones chevauchant légèrement pour les radiations comprises entre $\lambda =$ 3190 et 3000 Å.

L'expérience a montré que, ici encore, l'ordre dans lequel ces isomères apparaissent lorsqu'on soumet le glycol à des températures croissantes, est le même que celui du déplacement de leur courbe d'absorption vers le visible, sans cependant que la formation du dernier terme (cétone III) ait pu être constatée. Il faut en déduire, ou bien que les deux cétones ne peuvent se transformer l'une dans l'autre, n'ayant pas une même forme intermédiaire peu stable, ou bien que la température à laquelle pourrait s'effectuer cette transformation est supérieure à la température de dissociation de ses composés. Nous avons, en effet, constaté qu'une telle dissociation, se fait de façon importante lorsque nous avons porté les aldéhydes à une température supérieure à 600°.

Comme dans la série précédente, on peut représenter la transformation par le schéma :



et admettre que l'aldéhyde est le terme de passage entre le glycol et la cétone.

Il était dès lors à prévoir que la transformation des aldéhydes en

(5) Voir pour plus de détails Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 561 et 718.

cétones, sous l'influence de la chaleur, pourrait être réalisée. C'est effectivement ce que nous avons constaté (6).

Par chauffage, en présence d'agglomérés de terres d'infusoires, les arylalcoylacétaldéhydes se transforment en cétones (II), mais ici, comme dans le cas de la déshydratation des glycols, nous n'avons pu obtenir de cétone (III).



Cette transformation s'effectue à température plus élevée que celle qui permet l'isomérisation des diarylacétaldéhydes en cétones isomères.

Les conclusions précédentes sont valables ici encore : ou bien les deux cétones ne peuvent se transformer l'une dans l'autre, ou bien la température à laquelle peut se faire l'isomérisation dans les conditions décrites est supérieure à la température de dissociation des molécules.

Signalons que, lors d'une recherche sur le mécanisme des transformations des glycols par les déshydratants et sur l'isomérisation des aldéhydes au moyen de divers réactifs, M. Danilof (7) émet l'opinion, que nos recherches confirment pleinement, que, dans la série de l'hydrobenzoïne, les résultats obtenus sont en corrélation avec la propriété des aldéhydes de s'isomériser en cétones, et que, de façon générale, on peut conclure que si, dans la déshydratation des glycols hydrobenzoïniques, l'on constate la formation d'un mélange d'aldéhyde et de cétone, on peut changer la proportion des cétones par isomérisation des aldéhydes en variant, soit la concentration de l'acide, soit la température. Par contre, dans le cas où il se fait seulement de la cétone, on ne peut modifier la réaction.

Il est arrivé à des conclusions analogues en ce qui concerne la transformation d'autres glycols sous l'influence des déshydratants et l'action des acides sur les aldéhydes. Il observe que le phényl-1-propanediol-1.2, traité par les acides donne, suivant les conditions, soit de l'aldéhyde hydratropique, soit de la méthylbenzylcétone, mais qu'il ne se forme pas d'éthylphénylcétone.

Nous avons entrepris l'étude de l'action de la chaleur sur un certain nombre d'aldéhydes homologues de l'aldéhyde hydratropique. Nous avons préparé et soigneusement purifié ces aldéhydes dont quelques-uns n'avaient pas encore été signalés. Nous avons

(6) Nous venons d'avoir connaissance, par un extrait du *Bull de la Société de Chimie de France*, d'un travail de Danilof sur l'isomérisation par la chaleur, en présence de $(SO^4)^3Al^2$ de deux acétaldéhydes α-trisubstitués (*Journ. Soc. Chim. Phys., russe*, 1929, t. **61**, p. 723-725). Ce travail a été publié dans le deuxième fascicule du *Journal de la Société Physico-Chimique russe* de 1929, c'est-à-dire pendant le deuxième semestre 1929. Notre première communication sur ce travail a été faite à la Société Chimique en juin 1929 c'est-à-dire pendant le premier semestre 1929 (Mme Ramart et M. Guerlain, *Bull. Soc. Chim.*, juin 1929, t. **45**, p. 480.

(7) Danilof. *C.*, 1923, t. **3**, p. 760; *C.*, 1926, t. **2**, p. 2793

également préparé, à l'état aussi pur que possible, un certain nombre de cétones isomères afin de pouvoir identifier les cétones formées par isomérisation des aldéhydes. Nous n'avons pu toutefois préparer certaines tolylalcoyiacétones. Dans ce dernier cas nous avons déterminé indirectement la constitution des cétones obtenues par isomérisation des aldéhydes. Il ne peut en effet se former dans chaque cas que les cétones (II) et (III); or les cétones (II) ont pu facilement être préparées. La comparaison de leur semi-carbazones avec celles des cétones provenant de la transformation des aldéhydes permettait donc de les identifier.

Nons avons complété l'étude de ces combinaisons en mesurant leur absorption dans l'ultraviolet.

Préparation des aldéhydes $^{Ar}_{R}{>}CH{-}CHO$.

Nous avons préparé les méthylphényl, éthylphényl, éthyltolyl propyltolyl et isobutyltolylacétaldéhydes.

Parmi ces composés, seuls les deux derniers n'avaient pas encore été signalés.

Nous avons obtenu chacune de ces substances en appliquant la méthode de M. Darzens qui consiste à chauffer les acides glycidiques de formule $^{Ar}_{R}{>}C{-}CH{-}COOH$ (pont —O— entre C et CH), lesquels perdent CO^2 et se transforment en aldéhydes :



$$^{Ar}_{R}{>}\underset{\diagdown O \diagup}{C{-\!\!-}CH}{-}COOH \longrightarrow \ ^{Ar}_{R}{>}CH{-}CHO + CO^2$$

On purifie soigneusement l'aldéhyde, d'abord par distillation. puis par transformation en un dérivé bisulfitique qui, après avoir été purifié, est hydrolysé.

Nous ne décrirons parmi les aldéhydes que nous avons préparés que ceux qui n'étaient pas encore connus.

Aldéhyde propylparatolylacétique (*p*-tolyl-2-pentanal).



$$^{CH^3{-}CH^2{-}CH^2}_{CH^3{-}C^6H^4}{>}CH{-}C{\lessgtr}^{H}_{O}$$

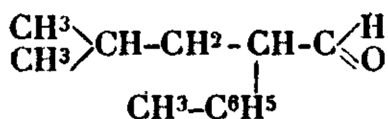
La distillation de l'acide propylparatolylglycidique, préparé comme il vient d'être dit, donne une huile passant à 132-133° sous 18 mm. Nous obtenons ainsi avec un rendement de 45 0/0 un aldéhyde que nous avons identifié de la façon suivante :

Analyse. — Subst., $0^{gr},1481$; CO^2, $0^{gr},4440$; H^2O, $0^{gr},1172$. — Trouvé : C 0/0, 81,78; H 0/0, 8,70. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C 0/0, 81,8: H 0/0, 9,1.

Cet aldéhyde traité par du bisulfite de sodium donne une combinaison bisulfitique. Par action de la semicarbazide, on obtient une semicarbazone fondant à 150°-151°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas). — Subst., $4^{mg},850$; N, $0^{cm^3},865$, 716^{mm}; 24°. — Trouvé : N 0/0, 17,80. — Calculé pour : $C^{13}H^{19}ON^3$: N 0/0 18,02.

Aldéhyde isobutylparatolylacétique (*p*-tolyl-2-méthyl-4-pentanal).



La distillation de l'acide isobutylparatolylglycidique donne une huile passant à 138-139° sous 15 mm. Nous obtenons ainsi, avec un rendement de 65 0/0, un aldéhyde que nous avons identifié de la façon suivante :

Analyse. — Subst., 0gr,1722; H^2O, 0gr,1464; CO^2, 0gr,5171. — Trouvé : H 0/0, 9,45; C 0/0, 81,9, — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: H 0/0, 9,6; C 0/0, 82,1.

Cet aldéhyde donne comme le précédent une combinaison bisulfitique. La semicarbazone fond à 230°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas). — Subst., 3mg,790; N, 0cm3,6149, 716 mm. 24°. — Trouvé : N 0/0, 17,31. — Calculé pour : $C^{14}H^{21}ON^3$: N 0/0, 17,004.

Préparations des cétones Ar—CH^2—CO—R.

La synthèse de ces cétones s'effectue assez facilement lorsque le radical arylé est un noyau benzénique, en traitant le phénylacétonitrile par des dérivés organo-magnésiens mixtes :



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CN + RMgX \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}R$$

Par contre, cette méthode ne donne que de très mauvais résultats lorsqu'on substitue au phénylacétonitrile le paratolylacétonitrile. Si l'on remplace le nitrile par l'amide les résultats ne sont pas meilleurs. Nous avons dû renoncer à préparer ces composés. Il est très curieux d'observer qu'une substitution en position para dans le noyau provoque une telle inertie du groupe CN, alors qu'une substitution en α (alcoylcyanures de benzyle) ne modifie pas de façon appréciable l'activité de ce même groupe CN.

Les deux premiers termes, la méthylbenzylcétone et l'éthylbenzylcétone, sont connus. Nous les avons préparés en condensant le phénylacétonitrile respectivement avec CH^3MgI et $CH^3.CH^2.Mg.Br$ au sein de l'éther.

Nous avons obtenu la méthylbenzylcétone avec un rendement de 60 0/0 et son homologue supérieur avec un rendement de 40 0/0.

Préparation des cétones Ar—CO—CH^2R.

D'une façon générale, nous avons préparé ces cétones par la méthode de Friedel et Crafts : c'est-à-dire que nous avons condensé le chlorure de l'acide avec le toluène en présence de chlorure d'aluminium.

Nous ne décrirons qu'une cétone de la série qui nous intéresse et qui n'avait pas encore été signalée : l'isovalérylparatolylcétone.

Isovalérylparatolylcétone $\frac{CH^3}{CH^3}$>CH—CH²—CH²—CO—C⁶H⁴—CH³.

L'acide isobutylacétique, ou acide méthyl-4-pentanoïque, devant être pur pour préparer la cétone dont on devait mesurer l'absorption, nous en avons fait la synthèse de la façon suivante : nous sommes partis du bromure d'isobutyle que nous avons condensé avec le malonate d'éthyle sodé. Après avoir chauffé le mélange pendant 2 heures, nous avons chassé l'alcool. Nous avons traité le produit par l'eau, épuisé la solution à l'éther, séché la solution éthérée, évaporé l'éther puis distillé le résidu. Nous avons obtenu ainsi l'isobutylmalonate d'éthyle. Nous avons saponifié cet éther avec de la potasse alcoolique. L'acide isobutyl-malonique fut ensuite soigneusement purifié, puis distillé; il se décompose à la distillation en donnant l'acide isobutylacétique pur passant à 185-190°.

Sur cet acide, nous avons fait agir le chlorure de thionyle, et nous avons obtenu le chlorure d'acide, lequel, condensé comme il a été dit plus haut avec le toluène, a fourni l'isovaléryltolylcétone pure dont le point d'ébullition est 156-157° sous 14 mm. de mercure (60 gr. de chlorure d'acide nous a donné 45 gr. de cétone pure).

Analyse. — Subst., 0gr,1668; H^2O, 0gr,1426; CO^2, 0gr,4942. — Trouvé : H 0/0, 9,51; C 0/0, 81,8. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: H 0/0, 9,6; C 0/0, 82,1.

Traitée par du chlorhydrate de semicarbazide cette cétone donne une semi-carbazone fondant à 178°-179°.

Dosage d'azote (microdosage Dumas). — Subst., 4mg,210 ; N, 0cm³,6701 ; 716 mm. ; 23°. — Trouvé : N 0 /0, 16,55. — Calculé pour $C^{14}H^{21}ON^3$: N 0/0, 17,002.

Isomérisation des aldéhydes en cétones.

L'isomérisation des aldéhydes a été réalisée en distillant ces substances sur des agglomérés de terre d'infusoires à une température comprise entre 500° et 600° et sous une pression de 15 mm. de mercure environ.

Si l'on opère à une température plus basse, la quantité de cétones formées est trop faible pour que l'on puisse les isoler commodément. Si l'on élève la température au-dessus de 600°, la dissociation de ces molécules, qui se produit déjà d'une façon appréciable vers 500°, devient la réaction principale.

L'appareil que nous avons utilisé est constitué par un tube à combustion d'environ 40 cm rempli d'agglomérés de terre d'infusoires et chauffé au moyen d'une grille à analyse ; un ballon à distiller est adapté à l'uue des extrémités du tube, l'autre extrémité comprend deux tubulures, l'une permettant d'introduire la tige d'une pince thermo-électrique, l'autre déverse dans un ballon récepteur qui est relié à la trompe à vide.

On porte le tube contenant le catalyseur à la température voulue que l'on maintient constante pendant toute la réaction.

On distille l'aldéhyde très lentement sous pression réduite. Quand l'appareil est froid, on déconnecte ses diverses parties. Le ballon récepteur est lavé à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau.

séchée sur le sulfate de sodium, puis débarrassée de l'éther. Le résidu est soigneusement rectifié.

Dans chaque cas, les produits de la réaction ont été les suivants :

1° Une partie plus ou moins importante d'un mélange de produits distillant à une température inférieure à la température d'ébullition de l'aldéhyde.

Nous n'avons pas eu assez de substance pour étudier les composés ainsi formés.

2° Un mélange d'aldéhyde et de cétone, mélange qui a été soumis à plusieurs rectifications afin de séparer, autant que possible, la cétone de l'aldéhyde (lequel a un point d'ébullition un peu plus faible que celui de chacune des cétones isomères).

Pour éliminer complètement l'aldéhyde, nous avons agité le mélange, contenant surtout des cétones, pendant plusieurs heures avec un excès d'une solution concentrée de bisulfite de sodium (lorsque les cétones ne pouvaient elles-mêmes donner de combinaisons bisulfitiques). Les cétones ainsi débarrassées des aldéhydes furent distillées.

Après ces purifications, nous avons transformé les cétones en semicarbazones et nous les avons comparées avec les semicarbazones des cétones préparées synthétiquement.

Dans aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de cétones de formule (III), c'est-à-dire d'arylalcoylcétone.

L'isomérisation des aldéhydes se fait donc suivant le schéma :



$$ {}^{Ar}_{R}\!>\!CH\text{-}CHO \rightarrow Ar\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}R $$

Isomérisation du méthylphénylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 20 g. d'aldéhyde en maintenant la température à 600° et la pression à 15 mm. de mercure.

Le produit brut, obtenu dans ces conditions, donne à la distillation sous pression normale :

De 120 à 200° des produits de décomposition de l'aldéhyde ;

A 200° l'aldéhyde non isomérisé ;

A 214-215° (environ 50 0/0 du produit total distillé) un composé qui donne une semicarbazone fondant à 185°. Or, le point de fusion de la semicarbazone de la méthylbenzylcétone est 185° ; le mélange de ces deux semicarbazones fond à la même température. La semicarbazone de l'aldéhyde fond à 153° et celle de l'éthylphénylcétone à 182°. Nous sommes donc bien en présence de la méthylbenzylcétone résultant de l'isomérisation par la chaleur du méthylphénylacétaldéhyde.

Isomérisation de l'éthylphénylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 15 g. d'aldéhyde en maintenant la température à 600° et la pression à 16 mm. de mercure.

Le produit brut, obtenu dans ces conditions, donne à la distillation sous pression normale :

De 150 à 200° un mélange de produits de décomposition de

l'aldéhyde; de 200 à 220° une portion contenant en majeure partie de l'aldéhyde non isomérisé; de 220 à 230° de l'éthylbenzylcétone qui, purifiée et traitée par le chlorhydrate de semicarbazide nous a donné une semicarbazone fondant à 152°, point de fusion de la semicarbazone de l'éthylbenzylcétone de synthèse. La température de fusion du mélange est également 152°.

Isomérisation de l'éthyltolylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 30 g. d'aldéhyde en maintenant la température à 500° et la pression à 15 mm. de mercure. Le produit brut obtenu, dans ces conditions, donne à la distillation sous 10 mm. de mercure:

Vers 100° des produits de décomposition de l'aldéhyde;

Vers 117° un mélange d'aldéhyde non isomérisé et de cétone. Cette dernière, isolée et purifiée, fournit une semicarbazone fondant à 185°. Or la semicarbazone de la paraméthyl-1-butanone-2 de synthèse fond à 182° et le point de fusion du mélange de ces deux semicarbazones n'est pas abaissé.

De plus, l'analyse lui assigne la formule $C^{11}H^{14}O$ correspondant à celle d'une cétone isomère de l'éthyltolylacétaldéhyde.

Analyse. — Subst., 0g,1950; H^2O, 0g,1509; CO^2, 0g,5812. — Trouvé : H 0/0, 8,59; C 0/0, 81,3. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: H 0/0, 8,60; C 0/0, 81,5.

Isomérisation du propylparatolylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 20 g. d'aldéhyde; nous avons constaté que, dans ce cas, la température à laquelle l'isomérisation se réalisait avec le meilleur rendement était inférieur à 500°. Nous avons opéré à 450° sous une pression de 10 mm. de mercure. Le produit brut obtenu dans ces conditions donne à la distillation sous 10 mm. de mercure :

De 80 à 105° des produits de décomposition de l'aldéhyde;

De 105 à 127° un mélange d'aldéhyde non isomérisé et de cétone. L'aldéhyde est éliminé par agitation du mélange avec du bisulfite de sodium.

La cétone, purifiée par distillation, a été analysée. L'analyse lui assigne la formule $C^{12}H^{16}O$ correspondant à celle d'une cétone isomère de l'aldéhyde.

Analyse. — Subst., 0g,1884; H^2O, 0g,1541; CO^2, 0g,5666. — Trouvé : H 0/0, 9,08; C 0/0, 82,02. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: H 0/0, 9,1; C 0/0, 81,8.

Combinée avec le chlorhydrate de semicarbazide, cette cétone donne une semicarbazone fondant à 145°. Or, la semicarbazone du propyltolylacétaldéhyde fond à 120° et celle de la butyltolylcétone fond à 212°.

Nous n'avons pas pu réaliser la synthèse de la paraméthylphényl-1-pentanone-2; mais cet aldéhyde ne pouvant donner que deux cétones isomères, nous pouvons admettre, d'après ces résultats et les faits qui caractérisent les isomérisations précédentes, que c'est bien la paraméthylphényl-1-pentanone-2 qui se forme.

Isomérisation de l'isobutyltolylacétaldéhyde. — Nous avons opéré sur 20 g. d'aldéhyde en maintenant la température à 450° et la pres-

sion à 15 mm. de mercure. Le produit brut obtenu dans ces conditions, donne à la distillation sous 10 mm. de mercure :

De 100 à 125° des produits de décomposition de l'aldéhyde ;

Vers 130° un mélange d'aldéhyde non isomérisé et de paraméthylphényl-1-méthyl-4-pentanone-2. L'aldéhyde est éliminé par agitation du mélange avec le bisulfite de sodium et la cétone purifiée par distillation. L'analyse lui assigne la formule $C^{13}H^{18}O$ correspondant à celle d'une cétone isomère de l'aldéhyde.

Analyse. — Subst., 0g,1891 ; H^2O, 0g,1581 ; CO^2, 0g,5671. — Trouvé : H 0/0, 9,28 ; C 0/0, 81,8. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: H 0/0, 9,6 : C 0/0, 82,1.

Combinée avec le chlorhydrate de semicarbazide, cette cétone fournit une semicarbazone fondant à 160°. Or, la semicarbazone de l'isobutylparatolylacétaldéhyde fond à 230° et celle de l'isovalérylparatolylcétone isomère de l'aldéhyde fond à 178°. Cette cétone est cristallisée et fond à 35°.

Nous n'avons pu réaliser la synthèse de la paraméthylphényl-1-méthyl-4-pentanone-2, mais l'aldéhyde ne pouvant donner, comme dans les cas précédents, que deux cétones isomères, et le point de fusion des semicarbazones montre que ce n'est pas l'isovaléryltolylcétone, par suite nous pouvons admettre que c'est la paraméthylphényl-1-1-méthyl-4-pentanone-2 qui se forme.

Mesures de l'absorption des aldéhydes et des cétones.

Nous nous sommes servis, pour effectuer les mesures de l'absorption dans l'ultraviolet, d'un spectrographe Zeiss. La source de lumière est une lampe à hydrogène, système Challonge. Les rayons issus de cette lampe traversent deux cuves placées côte à côte et contenant l'une la solution, et l'autre le solvant. Les spectres sont amenés l'un près de l'autre au moyen d'un prisme de Hufner. Un secteur tournant permet de diminuer dans un rapport connu la quantité de lumière qui pénètre dans le solvant. Les cuves sont constituées par des anneaux de verre fermés par des plaques de quartz, système Scheibe.

L'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique d'intensité incidente I_0 est régie par la loi : $I = I_0 e^{-Kd}$ où I désigne l'intensité lumineuse à la sortie du milieu d'épaisseur *d*. Pour caractériser la grandeur de l'absorption il est plus commode d'utiliser la base des logarithmes vulgaires et d'écrire : $I = I_0 10^{-\varepsilon cd}$.

Le produit εcd est ce que l'on appelle la densité optique ; *d* étant comme précédemment l'épaisseur du milieu absorbant, *c* la concentration moléculaire, ε caractérisera l'absorption moléculaire (qu'il s'agisse ou non d'une solution).

Les résultats de ces mesures ont été représentés par des courbes tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption défini comme il a été dit et en abscisses les longueurs d'onde λ et les fréquences d'oscillations $\nu . 10^{-12}$.

Les mesures ont été faites en solution dans l'alcool et dans l'hexane aux concentrations de *n*/10 et *n*/100.

Nous avons mesuré l'absorption des aldéhydes et des cétones pour lesquelles :

$$Ar = CH^3.C^6H^4 \quad \text{et} \quad R = CH^3.CH^2 ; \quad CH^3.CH^2.CH^2, \quad {CH^3 \atop CH^3}{>}CH.CH^2$$

Comme il a été impossible d'isoler à l'état pur une des cétones

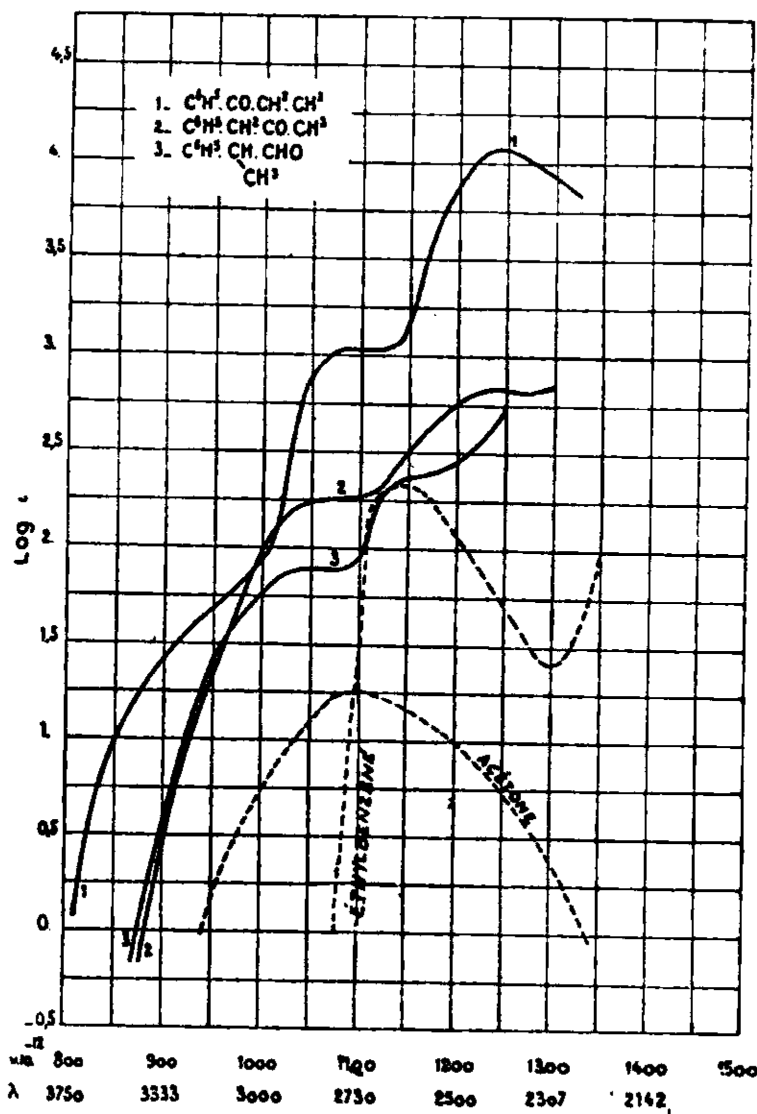


Fig. 1.

$CH^3.C^6H^4CH^2.CO.R$, nous avons, pour montrer la position respective des courbes d'un aldéhyde et des deux cétones isomères, reproduit dans la figure (1) les courbes du méthylphénylacétaldéhyde, de la phénylacétone et de la phényléthylcétone dont l'absorption a été mesurée par Mme Ramart et M. Labaune en solution daus l'alcool.

Nous donnons les courbes d'absorption de l'éthylphénylcétone et de l'isovalérvltolylcétone (*fig.* 2), de l'isobutyl-*p.* totyl-acétaldéhyde (*fig.* 3), du phénylacétaldéhyde et de l'α-méthyl-phényl-acétal-

déhyde (*fig.* 4), en solution dans l'hexane et dans l'alcool.

La comparaison de l'absorption des aldéhydes et des cétones ici étudiés en solution dans l'alcool et dans l'hexane nous a permis les observations suivantes :

1° Nous avons pu constater que les trois cétones ont, aux

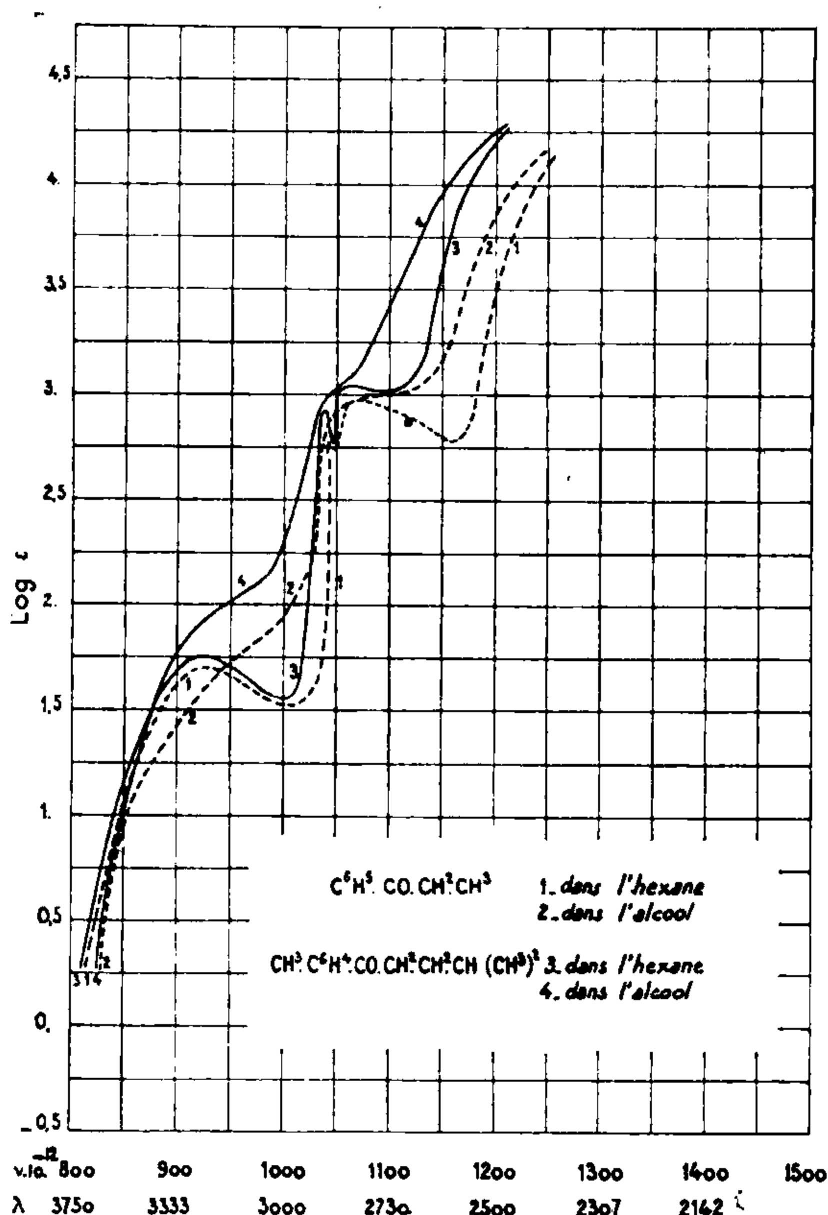


Fig. 2.

erreurs d'expérience près, la même absorption. Ceci est en accord avec le fait que les groupes CH^3 et CH^2 n'ont, par eux-mêmes, aucune absorption dans l'ultraviolet moyen et que, sauf dans le cas où ils sont fixés au voisinage immédiat d'un groupe fonctionnel, ils interviennent très peu dans l'absorption : dans une même série, et à partir du second terme, tous les homologues supérieurs ont pratiquement la même absorption (8).

(8) Mme Ramart, Mlle Biquard et M. Grunfeld, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1196.

Le tableau suivant contient l'essentiel des valeurs trouvées pour les cétones $CH^3C^6H^4.CO.CH^2.R$ en solution alcoolique (courbe 4, *fig*. 2).

Log ε		$\bar{1}$,48	0	0.18	0.7	0,78	1,3	1,7	1,93	2,3	2,48	2,63	3
$R=CH^3-CH^2$..........	$\nu.10^{-12}=$	802		824	845	847	875	901	932	1000	1017	1024	[illegible]
$R=CH^3-CH^2-CH^2$.....	$\nu.10^{-12}=$	802	822	824	840	847	870	898	925	1009			
$R=(CH^3)^2CH-CH^2$.....	$\nu.10^{-12}=$	800	818	822	840	845	867	898	926	1003	1010	1013	[illegible]

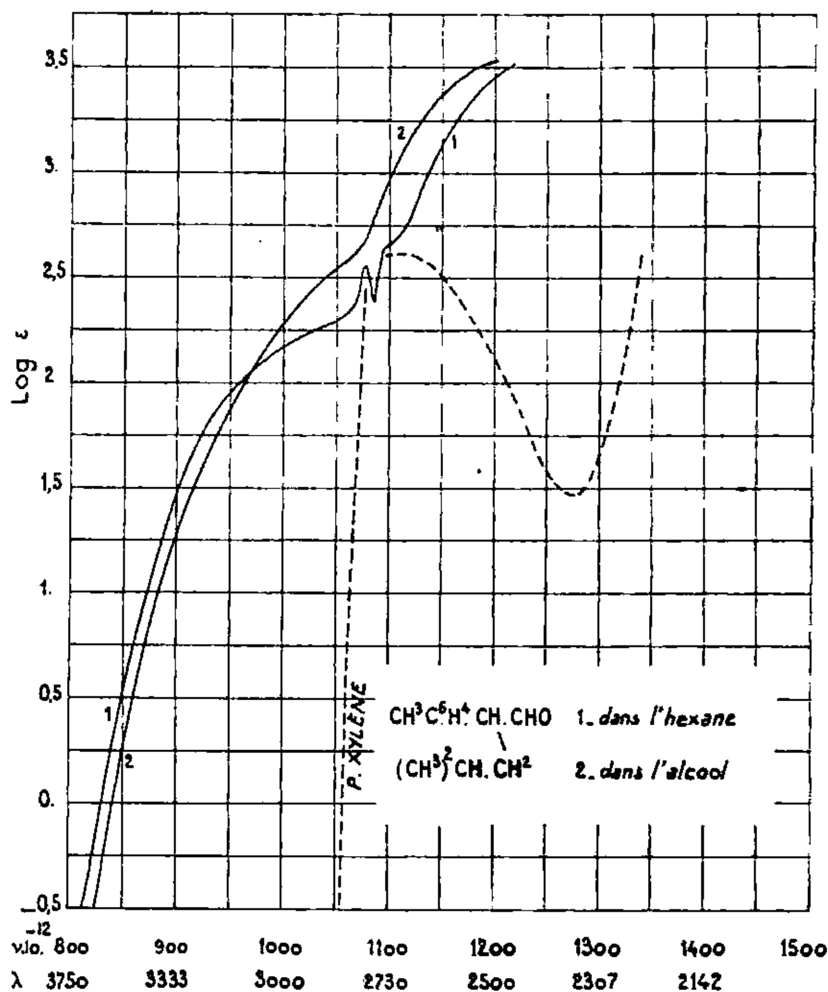


Fig. 3.

2° Pour une même substance, la courbe d'absorption de la solution hexanique se trouve toujours située plus près du visible que la courbe de la solution alcoolique dans la région du spectre qui correspond plus spécialement à la région d'absorption du carbonyle des aldéhydes et des cétones. Cette disposition relative des courbes s'inverse dans la région qui correspond à l'absorption du groupe aryle.

3° Lorsque le groupe CO et le radical aryle sont séparés par un atome de carbone, l'influence du solvant est plus faible lorsque des

radicaux sont fixés sur cet atome de carbone. C'est ainsi que la variation d'absorption pour des solutions alcooliques et hexaniques est plus importante pour le phénylacétaldéhyde que pour l'α-méthylphénylacétaldéhyde.

Il est d'autre part à remarquer que cette variation de l'absorp-

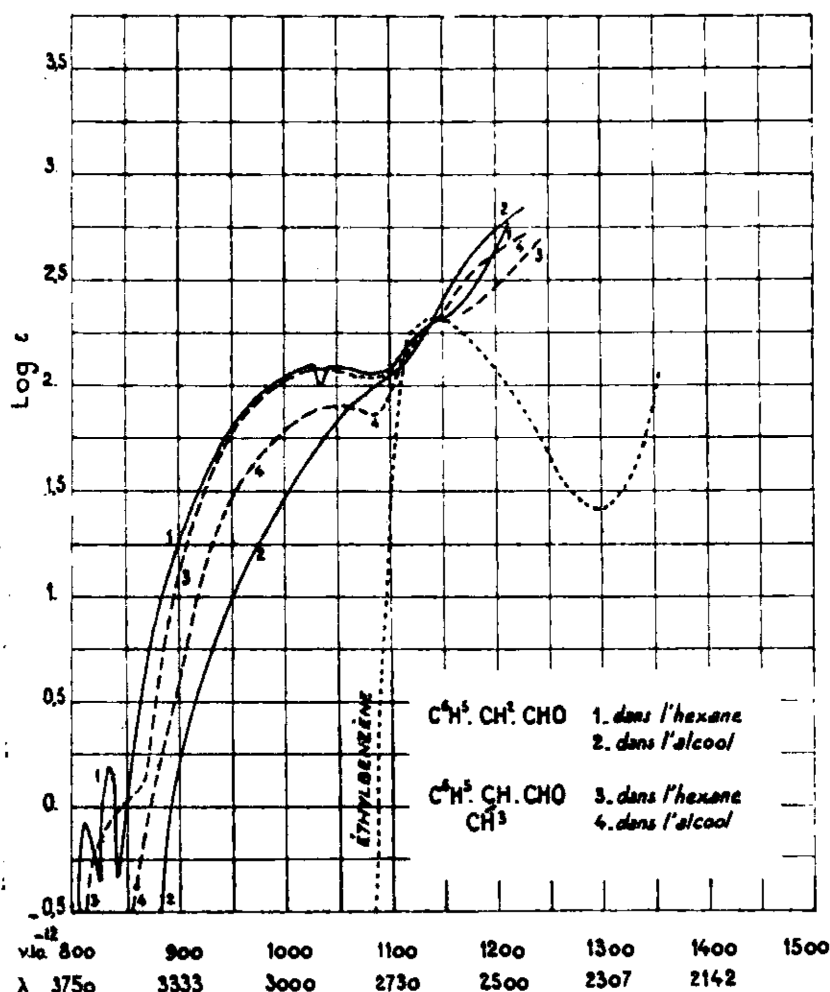


Fig. 4.

tion avec le solvant, dans la région du spectre qui correspond à l'absorption du groupe CO, est plus faible dans le cas de l'isobutyl-phénylacétaldéhyde que pour l'α-méthyl-phénylacétaldéhyde ce qui semble indiquer que la nature du radical n'est pas indifférente et que l'influence mutuelle du CO et du radical est plus importante pour un groupe isobutyle que pour un groupe méthyle.

4° En solution hexanique le phénylacétaldéhyde et l'α-méthyl-phényl-acétaldéhyde ont sensiblement la même absorption ; cependant on peut remarquer que la première de ces substances possède deux bandes fines dans la région comprise entre 3750 et 3500 Å et une autre très faible entre 2880 et 2920 Å, alors que la seconde n'en possède pas.

Les cétones ou les aldéhydes simples en solution hexanique n'ont aucune bande fine. On doit donc attribuer celles que possède le phénylacétaldéhyde à l'influence mutuelle du radical C^6H^5 et du groupe CO. La fixation d'un radical sur l'atome de carbone qui unit les deux chromophores a pour effet de faire disparaître ces bandes et par suite de modifier l'influence mutuelle des deux chromophores.

Ceci est à rapprocher de ce que l'on observe dans le cas des carbures éthyléniques $Ar.CH{=}CH^2$ et $Ar.CH{=}CH.Ar$; l'absorption de ces substances est en effet très fortement modifiée si l'on remplace l'atome d'hydrogène en α vis-à-vis du radical Ar par un alcoyle qui cependant n'a par lui-même aucune absorption dans l'ultra-violet moyen, il faut ici encore en déduire que l'influence mutuelle du groupe Ar et de la double liaison est modifiée par l'introduction d'un radical alcoyle.

En résumé nous avons montré que les aldéhydes α-disubstitués $^{Ar}_{R}{>}CH.CHO$ peuvent s'isomériser en cétones $Ar.CH^2.CO.R$, sous l'influence de la chaleur.

On peut donc admettre que, lorsque des glycols ou des oxydes d'éthylène progressivement chauffés se transforment d'abord en aldéhydes puis à température plus élevée en cétone, ces dernières sont formées par isomérisation des aldéhydes qui, par suite, peuvent être considérées comme un terme intermédiaire de la transformation de ces glycols ou de ces oxydes d'éthylène en cétones.

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet des aldéhydes et des cétones préparées au cours de ce travail a permis de constater que la courbe d'absorption de leur solution hexanique se trouve toujours située plus près du visible que celle de leur solution alcoolique pour la région du spectre qui correspond plus spécialement à la région d'absorption du groupe CO et que c'est l'inverse que l'on observe dans la région d'absorption du radical Ar.

L'absorption des cétones Ar.CO.R et des aldéhydes $Ar.CH^2.CHO$ est très différente suivant que la mesure est faite en solution alcoolique ou en solution hexanique.

Si dans un aldéhyde $Ar.CH^2.CHO$ on introduit un radical alcoyle en α vis-à-vis du groupe CO, on constate que la variation d'absorption suivant le solvant devient plus faible et que certaines bandes fines (dues à l'influence mutuelle des chromophores Ar et CO), et que possèdent les aldéhydes non substitués, disparaissent. Ces faits semblent indiquer que le radical alcoyle ainsi introduit a pour effet de diminuer l'influence mutuelle des chromophores.

N° 155. — Recherches sur les éthers-oxydes éthyliques des α-glycols. III. Cétones dialcoylées dérivant des éthers oxydes éthyliques; par D. BARDAN (*).

(2.9.1931.)

Nous avons exposé dans un mémoire récent (*), la déshydratation des éthers éthyliques en éthers-oxydes éthyléniques. Ces derniers, étant chauffés avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, se transforment en cétones correspondantes, dans la proportion de 90 0/0.

Nous allons indiquer un certain nombre de cétones obtenues directement par la déshydratation des éthers-oxydes éthyliques à l'aide de l'acide oxalique anhydre et de l'acide sulfurique à 20 0/0, ainsi que par la méthode ci-dessus indiquée.

Les cétones ont été identifiées par les constantes physiques : point d'ébullition (pour celles qui sont connues) par la combustion, et pour quelques-unes par la semicarbazone (dosage d'azote, point de fusion). On notera que ces cétones réagissent difficilement avec la semicarbazide.

1. *Diméthylacétone* (*méthyl-isopropyl-cétone*). (*Méthyl-3-butanone-2*)



$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)^2$.

Dans un ballon disposé à reflux on introduit :

26gr,5 (M/5) diméthyléthoxyéthylcarbinol ;
18 gr. (M/5) acide oxalique anhydre.

On chauffe 5 heures au bain d'huile à la température de 140°. Après le refroidissement on ajoute de l'eau en quantité nécessaire pour dissoudre l'acide (1).

On épuise à l'éther, on sépare la solution éthérée par décantation; on lave au carbonate de sodium, puis à l'eau.

La solution éthérée est séchée sur le sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther et le résidu est purifié par distillation dans le vide.

On trouve, à la fin, 10 gr. de cétoue, c'est-à-dire 58 0/0 du rendement théorique. Liquide incolore à odeur agréable (Eb. = 92-95°).

Semicarbazone. — On dissout dans le moins d'eau possible 8 gr. d'acétate de sodium et 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide; on

(*) D. Bardan, ce *Bull*, 1931, (4), t. **49**, p. 1551.
Par suite d'une erreur typographique, le titre de ce mémoire porte *Badran* au lieu de Bardan.

(1) On peut opérer encore de la façon suivante :
Après refroidissement, on ajoute de l'eau, on neutralise par la soude, puis on distille à la vapeur d'eau. Le distillat est repris à l'éther. On sépare la solution éthérée, qui est soumise aux opérations mentionnées ci-dessus.

ajoute ensuite 2 gr. de cétone et l'on agite. On laisse se reposer pendant quelques jours. Il se dépose des cristaux que l'on essore, sèche et purifie par cristallisation dans l'alcool.

La semicarbazone cristallise en fines paillettes, solubles dans l'éther. Elle fond à 112° (Blaise indique 114°).

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0gr,1291; N, 23cm³,4; H, 756 à 20°; soit N 0/0, 29,56. — Calculé pour $C^6H^{13}ON^3$: N 0/0, 29,87.

2. *Diéthylacétone dissym.* (*Ethyl-3-pentanone-2*)



CH^3-CO-CH$(C^2H^5)^2$.

Cette cétone dialcoylée a été obtenue par la déshydratation du diéthyléthoxyéthylcarbinol, à l'aide de l'acide oxalique anhydre.

En opérant comme il a été indiqué ci-dessus, la réaction a fourni un liquide incolore, à l'odeur agréable, qui distille de 38 à 42°/19 mm. ou 138-140° sous la pression ordinaire (137-139° Grignard; 138° Frankland, Duppa).

Semicarbazone ($C^8H^{17}ON^3$) :

Elle a été préparée comme la précédente; elle est très soluble dans les solvants habituels (alcool, éther, benzène, chloroforme, etc.).

La semicarbazone fond à 99° (en tube capillaire); (98° Tiffeneau-Dorlencourt).

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0gr,0825; N, 18cm³,6; à 21°; N 0/0, 24,69. — Calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: N 0/0, 24,56.

3. *Diamylacétone* (*Iso-amyl-3-méthyl-6-heptanone-2*)



CH^3-CO-CH$(C^5H^{11})^2$.

Elle a été préparée par la déshydratation du composé diamyléthoxyéthylcarbinol avec l'acide oxalique anhydre. C'est un liquide incolore, mobile, à odeur agréable, qui distille à 119-124°/29 mm.

Cette cétone n'a pas été isolée jusqu'à présent.

Analyse. — Subst., 0gr,2451; CO^2, 0gr,7073; H^2O, 0gr,2844. — Trouvé : C 0/0, 78,72; H 0/0, 12,89. — Calculé pour $C^{13}H^{26}O$: C 0/0, 78,78; H 0/0, 13,13.

4. *Dipropylacétone dissym.* (*Propyl-3-hexanone-2*)



CH^3-CO-CH$(C^3H^7)^2$.

Obtenue par la déshydratation du dipropyléthoxyéthylcarbinol avec l'acide oxalique anhydre, cette cétone se forme en proportion de 50 0/0 du rendement théorique.

C'est un liquide incolore, qui distille à 80-88/29-30 mm. ou 174-176° sous la pression ordinaire (173-174° d'après Burton).

Analyse. — Subst., $0^{gr},2117$; CO^2, $0^{gr},5921$; H^2O, $0^{gr},2439$. — Trouvé : C 0/0, 76,28 ; H 0/0, 12,8. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05 ; H 0/0, 12,67.

Semicarbazone ($C^{10}H^{21}N^3O$) :

On dissout dans le moins d'eau possible : 3 gr. carbonate de potassium et 2 gr. chlorhydrate de semicarbazide. On ajoute 2 gr. de cétone dissous dans l'alcool et on agite. Après trois jours de repos on ajoute un peu d'eau et on laisse à nouveau reposer. Après deux jours il se forme des cristaux que l'on essore et cristallise dans l'alcool à 50°.

La semicarbazone est soluble dans les solvants habituels (chloroforme, benzène, éther, alcool) et aussi dans le pentane, l'heptane, etc.

Elle fond à 67-68° (en tube capillaire).

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},0912$; N, 17 cm³ ; à 17° sous 754 mm. ; N 0/0, 21,10. — Calculé pour $C^{10}H^{21}N^3O$: N 0/0, 21,29.

5. *α.α-Diphénylacétone* (*Méthyl-benzhydrylcétone*)



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2.$$

Elle a été préparée par hydrolyse de l'éthoxyméthyl-diphényléthylène au moyen de l'acide sulfurique à 20 0/0.

Dans un ballon disposé à reflux on introduit :

$23^{gr},8$ (M/10) d'éthoxyméthyl-diphényléthylène ;

20 gr. (M/5) d'acide sulfurique à 20 0/0.

On chauffe de 3 à 5 heures au bain d'huile à la température de 140-145°. On laisse refroidir. Il se forme à la surface de l'acide un produit demi-solide, qui est la cétone attendue. On extrait à l'éther, on sépare la solution éthérée par décantation, lave à l'eau, au carbonate de sodium et de nouveau à l'eau. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on laisse évaporer lentement. On obtient alors 19 gr. d'un produit solide, constitué par la cétone, soit un rendement de 90 0/0 du rendement théorique.

La méthyl-benzhydrylcétone est soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool et la ligroïne.

Elle a été purifiée par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 95°, d'où on l'obtient sous la forme de paillettes blanches, très brillantes.

Elle fond à 61-62° (61° Riebel ; 45-47° Tiffeneau),

Analyse. — Subst., $0^{gr},1946$; CO^2, $0^{gr},6101$; H^2O, $0^{gr},1134$. — Trouvé : C 0/0, 85,51 ; H 0/0, 6,47. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 6,66.

Semicarbazone ($C^{16}H^{17}ON^3$) :

Elle est soluble dans le chloroforme, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'éther.

Cristallise dans l'alcool en petites aiguilles. Les cristaux fondent à 168° (tube capillaire) ; (170° Riebel; 165-166° Tiffeneau).

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., $0^{gr},1962$; N, $27^{cm^3},4$ à 20° sous 760 mm.; N 0/0, 15,81.— Calculé pour $C^{16}H^{17}ON^3$: N 0/0, 15,73.

6. *Éthyl-4-hexanone-3* CH^3-CH^2-CO-CH(C^2H^5)^2.

Cette cétone a été obtenue par la déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant au moyen de l'acide oxalique anhydre et de l'acide sulfurique à 20 0/0.

C'est un liquide incolore, mobile, soluble dans l'éther et l'alcool distillant à 54-57°/14 mm.

A notre connaissance, elle n'a pas été signalée jusqu'à présent.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2162$; CO^2, $0^{gr},5923$; H^2O, $0^{gr},2407$. — Trouvé : C 0/0, 74,72; H 0/0, 12,37. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 12,5.

Semicarbazone ($C^9H^{19}ON^3$) :

Après quelques jours de contact entre une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide, d'acétate de sodium et de la cétone, il se forme la semicarbazone.

Elle a été cristallisée dans l'alcool à 50°. F. 50-51° (tube capillaire).

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},1614$; N, $32^{cm^3},4$; à 20° sous 760 mm.; N 0/0, 22,78. — Calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: N 0/0, 22,7.

7. *Propyl-4-heptanone-3* (*1-méthyl-3.3-dipropylacétone*)



CH^3-CH^2-CO-CH(C^3H^7)^2.

Par déshydratation du dipropyléthoxypropylcarbinol au moyen de l'acide oxalique anhydre, ou de l'acide sulfurique à 20 0/0, ou de l'acide formique cristallisable, on obtient un liquide incolore mobile, d'une agréable odeur, son point d'ébullition sous $15^{mm},5$ est de 73-75°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1960$; CO^2, $0^{gr},5528$; H^2O, $0^{gr},2240$. — Trouvé : C 0/0, 76,75 : H 0/0, 12,70. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,75 ; H 0/0, 12,82.

8. *Butyl-4-octanone-3* (*1-méthyl-3.3-dibutylacétone*)



CH^3-CH^2-CO-CH(C^4H^9)^2.

Elle a été préparée par hydrolyse de l'éthoxyéthyl-dibutyléthylène au moyen de l'acide sulfurique à 20 0/0.

En travaillant comme il a été indiqué antérieurement, la réaction a fourni la cétone dans la proportion de 96 0/0 du rendement théorique, Liquide incolore, soluble dans l'alcool et l'éther. Eb_{14} = 113-116°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1869$; CO^2, $0^{gr},5346$; H^2O, $0^{gr},2187$. — Trouvé : C 0/0, 78,01 ; H 0/0, 12,99. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O$: C 0/0, 78,26 ; H 0/0, 13,04.

9. *1.1-Diphényl-butanone-2* (*1-méthyl-3.3-diphénylacétone*)



CH^3-CH^2-CO-CH(C^6H^5)^2.

Cette cétone a été obtenue en soumettant le diphényléthoxypropylcarbinol aux agents déshydratants déjà mentionnés. R[t] 48 0/0.

Liquide légèrement coloré en jaune, d'une odeur assez agréable et distillant à 184-188°/17 mm. ou 177-180°/13 mm.

Analyse. — Subst, 0gr,1812 ; CO^2, 0gr,5705 ; H^2O, 0gr,117. — Trouvé : C 0/0, 85,87; H 0/0, 7,17. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 7,14

10. *ω.ω-Diéthylacétophénone* C^6H^5-CO-CH-(C^2H^5)^2.

A été préparée par l'hydrolyse du 1.1-éthoxyphényl-diéthyléthylène (1 mol) avec l'acide sulfurique à 20 0/0 (2 mol.).

En opérant comme d'habitude, on obtient cette cétone avec un très bon rendement.

C'est un liquide incolore, difficilement entraînable à la vapeur d'eau, possédant l'odeur d'amandes amères.

La diéthylacétophénone distille à 119-122°/15mm,5 (229-231° d'après Baeyer, Perkin ; 230-236° Tiffeneau et Dorlencourt (1).

Analyse. — Subst., 0gr,2071 ; CO^2, 0gr,6175; H^2O, 0gr,1656. — Trouvé : C 0/0, 81,31 ; H 0/0, 8.88. —Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C 0/0, 81,81 ; H 0/0, 9,09.

11. *Dipropylacétophénone* C^6H^5-CO-CH(C^3H^7)^2.

On obtient cette cétone en remplaçant dans l'opération précédente, le 1.1-éthoxyphényldiéthyléthylène par le dipropyléthoxybenzylcarbinol.

Elle se forme avec un rendement de 50 0/0.

C'est un liquide incolore, à odeur agréable, qui distille à 127-133°/16-17 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1892; CO^2, 0gr,5721; H^2O, 0gr,1706. — Trouvé : C 0/0, 82,47 ; H 0/0, 10,02. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C 0/0, 82,35; H 0/0, 9,80.

12. *Dibutylacétophénone* C^6H^5-CO-CH(C^4H^9)^2.

Cette cétone a été obtenue en faisant bouillir l'éthoxyphényldibutyléthylène avec l'acide sulfurique à 20 0/0.

Liquide incolore. assez mobile. Eb_{13} = 148-151°.

Analyse. — Subst., 0gr,1877; CO^2, 0gr,5705 ; H^2O, 0gr,1753. — Trouvé : C 0/0, 82,89 ; H 0/0, 10,38. — Calculé pour $C^{16}H^{24}O$: C 0/0 82,75 ; H 0/0, 10,34.

13. *Diphénylacétophénone* (*phényl-benzhydrylcétone*)



C^6H^5-CO-CH(C^6H^5)^2.

On a préparé cette cétone comme il a été indiqué antérieurement pour la diphénylacétone.

C'est un produit solide, qui a été purifié par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 95°.

On obtient des cristaux en paillettes blanches, fondant à 134°,5 (136° Biltz; 135-136°,5 Forster; 137° Werner).

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 127.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et insoluble dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,1718 : CO^2, 0gr,5547; H^2O, 0gr,0927. — Trouvé : C 0/0, 88,01; H 0/0, 5,99. — Calculé pour $C^{20}H^{16}O$: C 0/0, 88,23; H 0/0, 5,88.

Ces recherches sont poursuivies.

Ces recherches ont été commencées dans le laboratoire de Monsieur M. Sommelet, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, et développées à Bucarest dans le laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Polytechnique dirigé par M. le Professeur E. Severin. Qu'il nous soit permis de leur exprimer ici nos bien sincères remerciements pour l'accueil bienveillant qu'ils nous ont toujours témoigné.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'Ecole Polytechnique de Bucarest.)

N° 156. — Le p-bromophénylacétylène (1) Br-C^6H^4-C≡CH (4)

par MM. Charles DUFRAISSE et
Albert DEQUESNES.

(18.9.1931.)

Le *p*-bromophénylacétylène n'avait pas encore été préparé, à notre connaissance, au moment où nous en avons eu besoin pour des recherches en cours.

La matière première qui nous a paru la plus commode a été la *p*-bromoacétophénone, Br-C^6H^4-CO-CH^3, à laquelle nous avons appliqué l'une des méthodes classiques, c'est-à-dire la transformation en dérivés halogénés par le pentachlorure de phosphore, puis élimination d'acide chlorhydrique.

Dans la première partie de l'opération, action de Cl^5P, nous avons utilisé les observations que l'un d'entre nous avait déjà faites précédemment à propos de l'acétophénone (1). Le produit que l'on obtient est un mélange de *p*-bromo-α-chlorostyrolène, Br-C^6H^4CCl=CH^2, et de produits dichlorés parmi lesquels, sans doute, prédomine le dérivé dichloré Br-C^6H^4-CCl^2CH^3.

Nous avons, tout d'abord, essayé de traiter isolément ces deux sortes de produits, qui se séparent avec une facilité relative lors de la rectification : il en ressort que cette séparation est inutile, car il n'en résulte aucune amélioration des rendements.

L'enlèvement de l'acide chlorhydrique, une ou deux molécules suivant le cas, a été effectué par la potasse alcoolique en solution concentrée, quelques essais préliminaires ayant montré qu'il n'y avait pas d'avantage ici à utiliser l'amidure de sodium.

Accessoirement, sans faire d'étude approfondie des termes intermédiaires, nous avons fait sur eux quelques réactions, spécialement en vue de contrôler la formule supposée du corps éthylénique, et, également, avec la perspective de disposer éventuellement d'un autre mode d'accès au *p*-bromophénylacétylène, au cas où le premier n'eût pas convenu.

Le *p*-bromophénylacétylène présente les propriétés attendues.

(1) Ch. Dufraisse et Viel, *Bull. Soc. Chim.* [4], t. 37, p. 874 (1925).

Partie expérimentale.

Action de Cl^5P sur la p-*bromoacétophénone* $Br\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3$. —

95 grammes de *p*-bromoacétophénone et 107 grammes de Cl^5P sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffés au bain d'huile vers 70°. Dès la fusion de la *p*-bromoacétophénone la réaction commence avec un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Après une dizaine de minutes toute effervescence a disparu. Le liquide jaune clair résultant est soumis à la distillation sous vide. On sépare trois fractions: la première, correspondant à $POCl^3$, passe à 45-50° sous 18 mm., la deuxième (19 gr.) à 118-122° et la troisième (62gr,5) à 126-127°.

Si l'on admet que la deuxième portion correspond au dérivé monochloré éthylénique $Br\text{-}C^6H^4\text{-}CCl{=}CH^2$, et la troisième au dérivé dichloré saturé, $Br\text{-}C^6H^4\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$, on calcule que les rendements sont respectivement de 18 0/0 et 52 0/0 de la théorie, soit au total 70 0/0 de dérivés utilisables pour la préparation de l'acétylénique.

Préparation du p-*bromophénylacétylène*. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 39 gr. de la fraction des dérivés chlorés bouillant à 126° sous 18 mm. et 200 gr. de potasse alcoolique (titrant 25 0/0 KOH). Il se produit aussitôt un brunissement rapide de la solution, en même temps que se forme un précipité blanc de ClK. On chauffe au bain d'huile et on maintient à l'ébullition pendant 3 heures. Après les traitements usuels, on distille sous pression réduite: le *p*-bromophénylacétylène passe à 88-90° sous 16 mm., et cristallise en aiguilles blanches qui ont tendance à obturer les tubes de l'appareil à distiller; on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le rendement est de 15 gr., soit 53 0/0 du rendement théorique.

La fraction des dérivés chlorés bouillant à 120° sous 18 mm., traitée de même, donne des résultats analogues : aussi ne séparons-nous plus ces fractions avant le traitement alcalin.

On a pensé faire agir plus brutalement la potasse alcoolique, en la portant préalablement à l'ébullition et en y versant goutte à goutte les dérivés chlorés: aucune amélioration n'en est résultée.

Le p-*bromophénylacétylène*, $Br\text{-}C^6H^4\text{-}C{\equiv}CH$. — Le *p*-bromophénylacétylène est un corps incolore cristallisé, d'odeur aromatique, fondant à 64-65° et présentant toutes les réactions ordinaires du phénylacétylène.

Analyse. Dosage du brome. — Subst., 0gr,4009; BrAg, 0gr,4160; Br 0/0, 44,15. Subst., 0gr,4480; BrAg, 0gr,4644; Br 0/0, 44,4. — Calculé pour C^8H^5Br Br 0/0, 44,16.

Action du brome sur le dérivé halogéné chloré éthylénique. — En vue de s'assurer de la présence d'une double liaison dans le produit chloré de la fraction bouillant à 120° sous 18 mm. et considéré comme le *p*-bromo-α-chlorostyrolène, $Br\text{-}C^6H^4\text{-}CCl{=}CH^2$, on a fait l'épreuve d'addition de brome.

On fait tomber goutte à goutte 16 gr. de brome en solution dans le sulfure de carbone, dans 22 gr. du produit refroidi dans la glace : la coloration disparaît rapidement. On chasse le solvant au B.-M., et l'on obtient une huile qui cristallise par refroidissement. Après purification dans l'alcool, le produit fond à 55-56° : il s'agit, selon toute vraisemblance du dibromure de *p*-bromo-α-chlorostyrolène, $Br\text{-}C^6H^4CClBr\text{-}CH^2Br$.

Le cas échéant, ce corps aurait eu l'intérêt de pouvoir servir de matière intermédiaire pour la préparation de l'acétylénique, suivant le procédé de Kunckell : élimination d'abord d'une molécule d'hydracide, puis de deux atomes d'halogènes par les métaux. Mais nous n'avons pas poursuivi les recherches sur lui, dès que nous avons eu reconnu que le procédé décrit ci-dessus donnait de bons résultats : nous nous sommes contentés de noter qu'il se transformait facilement en un composé blanc fondant à 92°, sous l'influence de l'acétate de potassium en solution alcoolique.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

ERRATUM

T. **49**, p. 1551.

Lire : Bardan et non Badran.

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). 4, rue du Bouloi (1er). 12.12.1931.